

N° d'ordre :

THESES

présentées à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

(Mention : SCIENCES)

par

Pierre BURY

SUJET de la 1 ère THESE : Etude expérimentale de la conductivité thermique
de la vapeur d'eau jusqu'à 500° C et 500 bar.

SUJET de la 2 ème THESE : Mesure des hautes pressions.

Soutenues le 4 Juin 1971 devant la commission d'Examen

M. R. VICHNIEVSKY.....Président

MM. J. SAUREL.....
P. JOHANNIN.....

} Examineurs

B. VODAR.....Invité

PARIS 1971

THESES

présentées à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université

(Mention : SCIENCES)

par

Pierre BURY

SUJET de la 1 ère THESE : Etude expérimentale de la conductivité thermique de la vapeur d'eau jusqu'à 500° C et 500 bar.

SUJET de la 2 ème THESE : Mesure des hautes pressions.

Soutenues le 4 Juin 1971 devant la commission d'Examen

M. R. VICHNIEVSKY.....Président

MM. J. SAUREL.....
P. JOHANNIN..... } **Examineurs**

B. VODAR.....Invité



Je remercie Messieurs les Professeurs VICHNIEVSKY, SAUREL, JOHANNIN de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de former le jury de cette thèse.

Cette étude expérimentale a été faite au Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S. de Bellevue, dirigé par Monsieur VODAR. Je lui suis très reconnaissant de m'en avoir confié la réalisation.

J'associe à ce travail toute l'équipe de conductivité thermique , MM. LE NEINDRE, TUFEU, GARRABOS, dont l'aide continuelle m'a été précieuse, ainsi que MM. PIOTROWSKI et SCHATTE qui ont réalisé les cellules.

Je remercie également les membres des services généraux pour la mise au point matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

-INTRODUCTION.

Notions générales sur le transfert de chaleur.
Convection, conduction, radiation.

-CHAPITRE 1 : GENERALITES.

p 4

- 1) Définition du coefficient de conductibilité thermique.
- 2) Rappel de quelques constantes caractéristiques de l'eau et de sa vapeur: ligne de saturation, masse spécifique, etc.
- 3) Aspect général des courbes de conductivité thermique d'un fluide.
 - conductivité en fonction de la température (isobares).
 - conductivité en fonction de la densité (isothermes).
- 4) Revue des recherches antérieures sur la conductivité thermique de la vapeur d'eau. Divergences motivant le présent travail.
- 5) Énumération et description des différentes méthodes de mesure utilisées pour la vapeur d'eau.

-CHAPITRE 2 : APPAREILLAGE.

p13

- 1) Description et disposition schématique de l'appareillage avec explication du fonctionnement en équipression. Méthode de chauffage.
- 2) Cellule de mesure: description détaillée.
- 3) Appareillage haute pression.
- 4) Thermostat.
- 5) Appareils de mesure.

-CHAPITRE 3 : TRAVAIL EXPERIMENTAL ET CORRECTIONS.

p 25

- 1) Etalonnage de la cellule, remplissage. Déroulement d'une mesure.
- 2) Corrections.
- 3) Précision des mesures.

-CHAPITRE 4 : RESULTATS.

p46

- 1) Calcul des coefficients de conductibilité.
- 2) Présentation des résultats.
- 3) Comparaison des résultats avec les données antérieures.
- 4) Aperçus théoriques.
- 5) Mesures dans la région du point critique.

-CONCLUSION.

p 68

TABLES. 1 - 8
FIGURES. 1 - 26
BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Le transfert de chaleur est dans l'univers un phénomène très général. Pour certaines utilisations dans les techniques modernes et afin de mieux connaître la nature intime de la matière, il s'est avéré nécessaire de l'étudier dans des conditions plus particulières : à haute pression et à haute température, conditions que l'on retrouve dans les applications et parfois à l'état naturel, par exemple à l'intérieur de la croûte terrestre, ou dans les astres, souvent sans utilisation directe.

Il n'est donc pas étonnant que de nombreuses études aient déjà été entreprises sur le transfert de chaleur en général, et sur la conductivité thermique, en particulier, aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée; comme nous le verrons plus loin, beaucoup de difficultés surgissent dans ce domaine quand on veut augmenter la précision des résultats. Ces derniers diffèrent parfois de façon assez appréciable, à tel point que l'on a pu écrire (1) à propos de l'anhydride carbonique: "Bien que l'erreur maximale des mesures des valeurs de λ (coefficient de conductibilité thermique), d'après les affirmations des auteurs, n'excède pas, comme il est de règle, 2 %, cependant, dans la réalité, des données d'auteurs différents, obtenues par la même méthode, diffèrent de 10 à 12 %". Cette opinion se passe de commentaires, d'autant plus que les méthodes utilisées sont nombreuses; on admet facilement que dans ces conditions, il y ait encore beaucoup à faire sur l'étude de la conduction thermique.

Dans le cas de la vapeur d'eau, on peut faire les mêmes remarques; l'abondance de ce fluide et son utilisation constante dans de nombreux domaines donnent à sa connaissance précise une

importance exceptionnelle.

Le transfert de chaleur, qui ne se fait d'une façon libre que d'un corps plus chaud à un corps froid, d'après la 2ème loi de la thermodynamique, peut s'effectuer de trois manières : par conduction, par convection, par radiation.

La conduction, considérée d'un point de vue atomique, est due aux chocs élastiques des molécules dans les gaz et les liquides, aux oscillations longitudinales dans les solides non conducteurs électriques et aux mouvements des électrons dans les métaux. Du point de vue phénoménologique, c'est dans un corps, un échange de chaleur entre des parties contiguës qui sont à des températures différentes.

La convection, qui ne se produit que dans les fluides, est un transfert de chaleur par déplacement relatif des molécules de températures différentes.

La radiation est un transfert de chaleur par ondes électromagnétiques, sans déplacement de matière et suit les règles de la transmission de la lumière.

Ces trois modes de transfert de chaleur sont souvent concomitants, et leur séparation est assez difficile. Souvent, l'un prédomine et c'est en favorisant la conduction que nous pourrions l'étudier séparément. On pourra y arriver par un choix judicieux des éléments des cellules de mesure et de leur disposition; dans d'autres cas, des mesures supplémentaires permettront d'effectuer les corrections nécessaires. De toute façon, on ne peut que minimiser dans l'étude de la conduction les influences de la convection et de la radiation; il est difficile de s'en libérer complètement. Nous insisterons plus particulièrement sur la justification et la précision des corrections, car c'est à ce niveau que se trouvent sans doute les causes des divergences entre résultats d'origines diverses et non pas au niveau des mesures apparentes elles-mêmes.

CHAPITRE I : GENERALITES

1) DEFINITION DU COEFFICIENT DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE.

Soit une substance délimitée par deux plans parallèles et traversée perpendiculairement à ces plans par un flux de chaleur; l'expression suivante, due à BIOT et appelée "loi de FOURRIER" :

$$q = \lambda \frac{S}{e} \Delta t$$

définit le coefficient de conductibilité thermique

- q - est le flux de chaleur par unité de temps.
- S - est la surface traversée perpendiculairement par le flux de chaleur.
- e - est l'épaisseur de la substance traversée.
- Δt - est la différence de température entre le plan chaud et le plan froid.

D'où :

$$\lambda = \frac{q}{\Delta t} \cdot \frac{e}{S} \quad (1)$$

si q est exprimé en watts :

- Δt est exprimé en $^{\circ}\text{C}$.
- $\frac{e}{S}$ est exprimé en m^{-1}
- λ s'exprime en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$

Cette formule est analogue à la formule de conductivité électrique :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{l}{S} \cdot \frac{I}{V}$$

CONDUCTIVITE ELECTRIQUECONDUCTIVITE THERMIQUE

$1/\rho$	coefficient de conductibilité	λ
l/s	constante géométrique	e/s
i	flux unitaire	q
V	gradient	Δt

2) RAPPEL DE QUELQUES CONSTANTES CARACTERISTIQUES DE L'EAU ET DE SA VAPEUR.

a) Ligne de saturation

Elle est tracée sur la figure (1) à partir de 100°C jusqu'au point critique dont les paramètres sont : (27)

Température	: 374,15 °C
Pression	: 221,29 bar
Volume	: 0,00326 m ³ /kg
Masse spécifique	: 306 kg/m ³

b) Masse spécifique

Sa valeur est portée en abscisse dans la représentation des isothermes, et les pressions en ordonnées (fig. 2).

La valeur maximale atteinte dans nos mesures a été de 626 kg/m³, pour une pression de 500 bar et une température de 380°C, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle du point critique.

On remarquera la croissance très rapide de la masse spécifique qui double, et passe de 200 à 400 kg/m³ à la température critique pour une très faible variation de pression.

c) Autres valeurs

) Nous donnons ci-dessous l'ordre de grandeur de quelques conductivités thermiques de substances utilisées dans les expériences décrites ci-après.

Argent	420	] en $W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$.
Platine, Inox, Alumine	10	
Eau	0,3 à 0,8	
Hélium	0,15 à 0,4	
Azote	0,03 à 0,1	

) La conductivité thermique est approximativement liée à la viscosité par la formule théorique :

$$\lambda = \eta C_v$$

Dans la réalité : $\lambda_{exp} > \eta C_v$ et on doit écrire :

$$\lambda = f \eta C_v$$

Le facteur f varie de 1 à 2,5.

TARZIMANOF (2) a calculé f pour la vapeur d'eau d'après λ, η, C_v ; de 1 à 300 kg/cm^2 et de 300 à 700°C le coefficient passe de 1,2 à 1,5. A 1 atm et de 300 à 700°C le coefficient $f = 1,44$.

3) ASPECT GENERAL DES COURBES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE D'UN FLUIDE.a) Conductivité en fonction de la température (isobares)

La figure (3₁) donne la représentation des variations de la conductivité thermique d'un fluide en fonction de la température; la pression est prise comme paramètre. La courbe de saturation du liquide sépare les valeurs de conductivité thermique pour le liquide de celles de la vapeur.

Au-dessus de la courbe de saturation (courbe 1), on trouve les isobares pour le liquide de bas en haut suivant les pressions croissantes (courbes 2,3,4,5).

Les isobares ne sont continues (courbes 4 et 5) que pour les pressions égales ou supérieures à la pression critique. En dessous de la pression critique, les isobares (courbes 2,3) s'arrêtent à la courbe de saturation et repartent pour la vapeur d'eau (courbes 2' 3'), à la même température avec des valeurs beaucoup plus faibles de conductivité.

Pour les liquides, les isobares décroissent avec la température; l'eau, faisant exception, présente un maximum vers 120°C.

En phase gazeuse, l'ensemble des isobares a une croissance faible avec la température, semblable à celle de l'isobare à 1 atm : courbes (1',2',3'), sauf près de la courbe de saturation où il y a une légère décroissance.

b) Conductivité en fonction de la densité (isothermes)

La figure (3₂) représente les variations de la conductivité thermique d'un fluide en fonction de la densité (en kg/m³); la température est prise comme paramètre.

L'ensemble des points représentatifs en $\lambda - \lambda_0$
(où λ_0 est le coefficient de conductibilité thermique à 1 atm) se situe approximativement le long d'une courbe unique sauf lorsque l'on est proche des valeurs de saturation où un léger écart se manifeste.

L'augmentation brusque, indiquée sur la figure pour les paramètres critiques, correspond à une divergence selon $(T - T_{\text{crit}})^{-\frac{2}{3}}$, dont la réalité est assez discutée bien qu'elle ait été mise en évidence dans quelques cas.

4) REVUE DES RECHERCHES ANTERIEURES SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA VAPEUR D'EAU.

De nombreux auteurs ont étudié, ces dernières années, la conductivité thermique de la vapeur d'eau.

Certains se sont limités à la pression atmosphérique et ont obtenu des résultats jusqu'à 1200°C . Sous pression, on a atteint 500 bars à 700°C , dépassant ainsi largement les valeurs critiques ($374,15^{\circ}\text{C}$ - 221,29 bars).

Le tableau ci-après indique succinctement les différents travaux effectués, leurs auteurs, leurs dates, les méthodes employées et les limites atteintes. On pourra remarquer que seuls les chercheurs russes ont fourni des mesures au-dessus du point critique, en pression.

Aux températures inférieures à 380°C et pour des pressions assez basses, la concordance est assez bonne, mais il y a apparition d'une série de valeurs hautes et d'une série de valeurs basses.

Au-dessus de 380°C , et même à la pression atmosphérique, les divergences subsistent. La série haute, proposée par les chercheurs soviétiques (VARGAFTIK, TARZIMANOV, etc...) s'appuie sur de nombreux résultats expérimentaux. La série basse, proposée par les chercheurs américains (KEYES, KESTIN) ne comporte des résultats que jusqu'à 380°C , extrapolés ensuite par une corrélation. C'est afin de tenter de lever la contradiction que le travail ci-après a été entrepris : les mesures ont été faites pour des températures de 100°C à 515°C et des pressions de 1 à 500 bars.

TABLEAU DES RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA VAPEUR D'EAU

AUTEURS	REF.	ANNEE	METHODES	LIMITES
VARGAFTIK	6	1937	fil	à 1 atm. de 70 à 480°C. de 5 à 30 atm. de 250 à 350°C.
VARGAFTIK, TIMROT	7	1940	fil	jusqu'à 500°C et 400 atm.
VARGAFTIK, OLESHCHUK	8	1946	fil	à 1 atm. de 50 à 900°C.
KEYES, SANDELL	9	1950	cylindres	de 100 à 350°C, jusqu'à 150 atm.
VARGAFTIK, SMIRNOVA	10	1956	fil	jusqu'à 300 atm. et 525°C;
			cylindres	à 1 atm. de 240 à 500°C.
VARGAFTIK, TARZIMANOV	11	1959-61	fil	de 5 à 500 kg/cm ² , de 350 à 720°C
VINES	12	1960	cylindres	de 270 à 560°C, 1 atm.
GBIER, SHAPPER	13	1961	fil	jusqu'à 1200°C, 1 atm.
TARZIMANOV	14	1962		25-175 kg/cm ² , zone de saturation
VOUKALOVITCH, TCHERNEEVA	15	1963	régime régulier	100 à 1500 kg/cm ² , jusqu'à 660°C
AMIRKhanov, ADAMOV	16	1963	plaques	350 à 450°C, 200 à 1000 kg/cm ²
VARGAFTIK, ZIMINA	17	1964	fil	300 à 900°C, 1 atm.
KEYES, VINES	18	1964	cylindres	139 à 380°C, jusqu'à 200 atm.
VBNART	19	1965	cylindres	jusqu'à 250°C et 300 atm.
BRAIN	20	1967	cylindres	1 atm, 00°C.
TCHERNEEVA	21	1968	régime régulier	100 à 400 bars, de 350 à 700°C.
BRAIN	22	1969	cylindres	100 à 700°C, 1 atm.

5) METHODES DE MESURES.

Les méthodes de mesure de conductivité thermique des fluides se divisent en deux grandes classes :

- les méthodes stationnaires où le champ des températures du fluide est stationnaire au moment de la mesure.

- les méthodes non stationnaires où la température varie; le temps intervient alors dans la mesure.

Ces méthodes ont été longuement décrites dans les publications antérieures (3), (4), (5). Nous ne rappellerons que les méthodes stationnaires de mesure directe qui ont été les plus utilisées dans le domaine qui nous intéresse. Leur principe est le même : faire traverser par un flux de chaleur la couche du fluide étudié, située entre 2 surfaces émettrice et réceptrice entre lesquelles on maintient une différence de température que l'on mesure; seule la disposition des surfaces les différencie.

On distingue :

- la méthode des plaques parallèles horizontales, fig.(4a)
- la méthode des cylindres coaxiaux, fig. (4b)
- la méthode du fil chaud, fig. 4c).

1) Méthode des plaques horizontales.

Dans cette méthode, le fluide étudié est situé entre une plaque supérieure "chaude", émettrice, et une plaque inférieure "froide", réceptrice. Quand les températures des plaques sont stabilisées, on mesure : la puissance émise dans la plaque chaude et la différence de température entre les deux plaques :

$$\Delta t = t_1 - t_2 \text{ . Ceci : a) pour la température moyenne du fluide : } \frac{t_1 + t_2}{2}$$

b) pour une pression donnée du fluide.

Les dimensions de l'appareil et la distance des plaques interviennent dans le calcul : $\left(\lambda = \frac{q}{\Delta t} \times \frac{e}{S} \right)$

L'inconvénient principal de cette méthode vient de la difficulté d'apprécier les pertes de chaleur sur le bord des plaques. On essaie de les rendre négligeables par des éléments "de garde". L'appareillage est en général assez volumineux.

2) Méthode des cylindres coaxiaux.

Ici le fluide est disposé entre deux cylindres disposés verticalement. Le cylindre intérieur est l'élément chaud, émetteur. Les mesures et calculs sont analogues à ceux des plaques parallèles. Le problème des pertes aux extrémités se pose également. Aussi certaines cellules comportent des anneaux de garde. Nous utiliserons cette méthode sans anneau de garde. Quand on doit travailler dans des enceintes haute pression à haute température, l'utilisation de la méthode des cylindres coaxiaux est plus commode que la méthode des plaques, tout en conservant certains de ses avantages.

3) Méthode du fil chaud.

Lorsque le cylindre intérieur, chaud, est réduit à un diamètre très petit, la méthode est dite du fil chaud. Le fil, très fin, de l'ordre de 0,1 mm, en platine, est tendu dans l'axe d'un tube capillaire de quartz ou de verre jouant le rôle de récepteur. Le fluide sous mesure emplit le tube de quartz et entoure donc le fil. La mesure de la température chaude est donnée par le fil lui-même qui sert aussi de thermomètre à résistance. La mesure de la température froide est fournie par un thermomètre à résistance enroulé généralement à l'extérieur du tube de quartz. Les pertes sont réduites par la finesse des fils d'amenée de courant. Il faut pour le calcul tenir compte de la conductivité thermique du quartz ou du verre. Ce type de cellule peut être de dimensions très faibles; il a été très utilisé.

Le gradient de température est très élevé, la chaleur étant émise par une surface beaucoup plus petite que dans les deux autres méthodes. Les corrections de radiation et d'accommodation

à la paroi sont délicates et importantes.

Dans les trois méthodes :

1°- l'épaisseur du fluide à mesurer est très faible, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre , afin d'éviter un transport convectif de chaleur.

2°- si l'on peut déterminer expérimentalement tous les éléments : épaisseur, longueurs, etc, nécessaires pour le calcul du coefficient λ , et calculer ou mesurer les pertes, les méthodes sont dites "absolues".

Si l'on procède par comparaison avec un fluide de conductivité thermique connue, les méthodes sont dites "différentielles".

CHAPITRE II : APPAREILLAGE

1) GENERALITES.

Une cellule idéale de conductivité thermique à cylindres coaxiaux devrait être telle que la puissance thermique, émise par le cylindre intérieur, et mesurée, soit transmise entièrement au cylindre extérieur par l'intermédiaire du fluide sous mesure.

Une cellule très longue répondrait presque parfaitement à cette condition : les pertes par les extrémités étant alors négligeables par rapport à la puissance totale. L'emploi d'une telle cellule n'est pas possible dans notre cas, où il est nécessaire de limiter les enceintes aussi bien pour des raisons d'utilisation de haute pression que d'uniformité de température aux températures élevées.

On peut diminuer les pertes par les extrémités :

soit par la méthode des anneaux de garde,

soit en entourant au maximum, aux extrémités, le cylindre intérieur par le cylindre extérieur, ce que nous appellerons "une fermeture thermique".

Dans la cellule décrite ci-après, on a recherché cette fermeture thermique.

Il faut, de plus, dans le cas de la vapeur d'eau, que la cellule soit :

1°- étanche, afin de séparer les espaces remplis par l'eau d'une part, le gaz compresseur et les éléments électriques d'autre part,

2°- à volume variable, pour compenser les variations de volume dues à la transformation liquide vapeur.

Avant de décrire en détail chaque élément de l'appareil, nous en donnons la disposition d'ensemble et son fonctionnement en équipression.

A.- Disposition d'ensemble.

L'appareil comprend trois parties coaxiales disposées comme l'indique la figure (6a) - schéma) :

- au centre, l'ensemble cellule-tube-membrane qui forme un tout étanche et de volume variable, entièrement rempli d'eau.
- puis l'enceinte haute pression qui entoure et contient l'ensemble cellule-tube-membrane.
- enfin le thermostat qui entoure seulement la partie de l'enceinte haute pression où se trouve la cellule. L'autre partie, contenant la membrane est toujours à la température ambiante.

B.- Fonctionnement en équipression.

A la température ambiante, l'eau dans l'ensemble cellule-tube-membrane est à l'état liquide. Si on modifie la pression en introduisant lentement un gaz compresseur dans l'enceinte haute pression, l'extérieur de la cellule-tube-membrane subit directement cette pression, qui est instantanément transmise par la membrane à l'eau liquide et donc, par pression hydrostatique, à tous les points internes de la cellule. Il n'y a pratiquement pas de variation de volume puisque l'eau liquide est peu compressible, et la cellule en équipression ne subit aucune contrainte. Si l'on élève la température suffisamment pour que la pression donnée soit inférieure à la pression de vapeur saturée, l'eau qui est dans la partie de la cellule-tube intérieure au thermostat se transforme en vapeur avec augmentation de volume et une partie de l'eau passe dans la membrane qui se dilate légèrement jusqu'à ce que l'équilibre vapeur-liquide soit atteint pour les conditions P-T données.

Le rapport du volume de liquide dans la cellule, au volume de la membrane est d'environ $\frac{1}{100}$. Inversement, on peut passer à l'état liquide en jouant sur la température ou la pression.

C.- Méthode de chauffage.

La méthode adoptée a été celle du chauffage externe qui est possible en haute pression avec les aciers réfractaires actuels si les températures et pressions ne sont pas trop élevées, ce qui est largement notre cas; alors que le chauffage interne avec four de petites dimensions à l'intérieur de l'enceinte haute pression permet localement des températures plus élevées et agit assez peu sur l'acier de l'enceinte haute pression qui est d'ailleurs refroidie. Le chauffage externe permet d'obtenir une uniformité de température meilleure et plus étendue, ce qui est absolument nécessaire dans notre cas, étant données les dimensions assez grandes ($l = 200 \text{ mm}$, $\varnothing = 50 \text{ mm}$) de la cellule. L'inertie thermique de l'appareil améliore également la stabilisation de la température, stabilisation sans laquelle on ne pourrait pas faire de mesures stationnaires.

La cellule que nous avons utilisée a été conçue par P. JOHANNIN. Quelques légères modifications y ont été apportées, après une première série de mesures, afin d'augmenter la stabilité de la réponse aux températures élevées. Son utilisation en haute pression ne présente pas de difficultés particulières moyennant quelques précautions lors des variations de pression qui doivent être extrêmement lentes.

2) DESCRIPTION DETAILLÉE. (fig. 5b)

La cellule se compose essentiellement de deux cylindres coaxiaux en argent. L'argent a été choisi pour deux raisons :

- sa grande conductivité thermique - 700 fois celle de l'eau - qui rend très faible la chute de température dans les

parois; il en sera toutefois tenu compte quand la conductivité mesurée est grande.

- sa tenue contre la corrosion de la vapeur d'eau surchauffée.

Les cylindres sont séparés par un espace de 0,2 mm.

Dimensions du cylindre intérieur $\varnothing$	= 19,6 mm	l = 125 mm
du cylindre extérieur $\varnothing_{int}$	= 20 mm	L = 200 mm
$\varnothing_{ext}$	= 49 mm.	

Volume utilisé en eau de la cellule : quelques centimètres cubes.

a) Fermeture thermique de la partie supérieure : elle est obtenue par un bouchon cylindrique en argent, ($\varnothing = 20$ mm) centré dans l'axe du cylindre intérieur dont l'extrémité est conique (angle au sommet = 90°). Ce cylindre-bouchon, percé d'un trou pour le passage du fluide, est d'une part, en contact thermique et mécanique avec le cylindre extérieur qui le centre parfaitement; il a donc un rôle double : fermeture thermique et centrage mécanique et, d'autre part il est séparé du cylindre intérieur par des picots ou cales d'alumine qui centrent ce dernier et l'isolent thermiquement du cylindre extérieur. La partie supérieure du cylindre intérieur est donc une surface "utile" dans la mesure : les pertes dans cette région sont limitées à celles qui s'effectuent par les picots d'alumine.

b) Fermeture thermique de la partie inférieure : le passage des fils de thermocouple et des fils de chauffage ne permet pas une fermeture thermique inférieure aussi parfaite. Un passage central est nécessaire et sera la cause d'une perte de puissance injectée venant s'ajouter aux pertes par les picots. Le passage central pour les fils a un diamètre de 11,8 mm. Entre les diamètres 20 mm et 11,8 mm, l'espace annulaire est fermé comme dans la partie supérieure par un tronc de cône en argent d'angle

90° muni de quatre picots d'alumine servant au centrage et à l'isolement thermique. Comme il faut de plus assurer l'étanchéité, on a prolongé, par soudure à l'argent pur, le cylindre intérieur au moyen d'un tube fin ($\phi_{ext} = 10,8 \text{ mm}$, $\phi_{int} = 10,4 \text{ mm}$) en platine rhodié choisi pour sa mauvaise conductivité thermique. Le tube de platine est complètement rempli par un cylindre de ciment d'alumine, traversé de part en part par des bifilaires d'alumine frittée qui permettent le passage des fils de mesure et de chauffage (diamètre des fils : 5/10 mm, nature : Pt ou Pt/Rh). L'ensemble ciment d'alumine, bifilaires d'alumine frittée, fils, a une conductivité thermique du même ordre de grandeur que celle du platine rhodié.

c) Etanchéité de la cellule : dans sa partie supérieure, la cellule est fermée au moyen d'une plaque d'argent soudée argent sur argent par fusion sous argon. Sur cette plaque percée en son milieu d'un trou de diamètre 2 mm est fixé, par le même procédé de fusion, un tube d'argent de diamètre intérieur : 1 mm, en liaison avec la membrane élastique et alimentant en eau la cellule. Dans la partie inférieure, la cellule est fermée de la même manière par une plaque d'argent, mais cette plaque doit laisser passer en son centre le tube de platine rhodié de diamètre 10,8 mm. Dans un premier essai de cellule, le tube était directement fixé à la plaque par dépôt d'argent. On pouvait croire que les ressorts de platine iridié placés en haut et en bas, contre les plaques d'extrémités, et maintenant les pièces de centrage contre le cylindre intérieur assureraient un bon positionnement axial du cylindre intérieur; mais la rigidité du tube de platine rhodié et les contraintes de fixation provoquées par la liaison avec soudure à haute température de la plaque inférieure et du tube de platine rhodié ont sans doute provoqué des déformations qui n'ont pu être compensées par les ressorts.

On a donc ajouté pour la liaison inférieure une petite membrane flexible en argent d'épaisseur 24/100 mm, à trois ondes seulement puisque les déplacements sont extrêmement faibles.

Un tube d'alumine a été disposé autour du cylindre de platine rhodié. Son rôle est d'écouler les pertes par ce tube vers le cylindre extérieur, et de soutenir en même temps le cylindre intérieur.

d) Perçage pour le chauffage et les mesures.: la résistance émettrice de chaleur est logée dans un trou axial borgne du cylindre. Pour les logements des thermocouples, on a foré des trous obliques arrivant à 1 mm de part et d'autre de la couche de fluide. Cette disposition a l'avantage, tout en maintenant l'étanchéité de la cellule, d'éviter tout contact fils-eau, et de placer les têtes de thermocouples au fond de trous pratiquement remplis par les bifilaires, ce qui limite la perturbation de la mesure des températures due à la convection du gaz compresseur en cet endroit. De plus, l'obliquité des trous par rapport à la couche de fluide fait que seules les têtes de thermocouples perturbent le champ de température à l'endroit de la mesure, perturbation rendue négligeable par la masse d'argent qui les entoure. Certains expérimentateurs ont placé leurs thermocouples dans des gaines métalliques. Dans d'autres cas (méthode du fil chaud) le fil baigne dans le fluide d'où la possibilité de perturbations causées par la vapeur adsorbée et par l'effet Thomson, distorsion d'un gradient de température causée par un courant électrique.

e) Membrane et tube de liaison : le tube de liaison, en argent (diamètre : 2/1 mm), a une longueur d'environ deux mètres. Il aboutit à la membrane élastique à double paroi en acier inoxydable. La jonction étanche tube-membrane est réa-

lisée au moyen d'un petit joint de caoutchouc. Le volume de la membrane est d'environ 300 cm^3 . Sa partie supérieure est fixée à l'enceinte haute pression, sa partie inférieure pend librement dans le bas de l'appareil.

3) APPAREILLAGE HAUTE PRESSION.

Il comprend trois parties essentielles (fig. 6) :

- 1°- un élément supérieur, dans le thermostat. Cet élément contient la cellule.
- 2°- un tube de liaison avec bloc coulissant pour sortie des fils.
- 3°- un élément inférieur, hors thermostat, contenant la membrane.

Il faut y ajouter un élément annexe : le compresseur thermique.

ELEMENT SUPERIEUR.

L'élément supérieur a la forme d'un cylindre creux; son diamètre extérieur est de 130 mm., son diamètre intérieur est de 50 mm., sa longueur est 400 mm.

Il est ouvert à une extrémité seulement. Cette ouverture une fois la cellule mise en place, est fermée par un écrou conique à travers lequel passe le tube de liaison. On a utilisé pour la fabrication de l'élément supérieur un acier réfractaire XN 26 TW AUBERT ET DUVAL.

L'étanchéité est assurée par un joint en argent (fig. 8), placé entre la tête du tube et le serre-joint, en acier réfractaire, posé sur l'écrou conique. Les divers éléments du joint ont sensiblement le même coefficient de dilatation, ce qui évite toute fuite de gaz quand la température varie, puisque les jeux sont les mêmes à chaud qu'à froid, de l'ordre du

1/100 mm. Deux rondelles, très fines de graphite de chaque côté du joint ont permis un démontage facile sans grippage. Un préserrage à froid a été fait au début. Il a été supprimé par la suite et l'étanchéité a toujours été obtenue aisément malgré de nombreuses variations de pression et de température.

TUBE DE LIAISON.

Le tube de liaison, $\varnothing$ int = 7,5 mm, L = 1500 mm, contient les fils de chauffage, les fils de mesure et le tube d'argent qui fait communiquer cellule et membrane. A la sortie du thermostat le tube présente un renflement entouré d'un réchauffeur, afin de compenser les pertes de chaleur le long du tube. Plus bas, un autre renflement supporte un refroidisseur à eau.

Dans la partie médiane du tube, hors thermostat, un élément coulissant permet la sortie des fils de mesure. Sa caractéristique est de permettre l'ouverture de l'enceinte haute pression, pour réaliser les connexions des fils sans pour cela modifier la disposition générale. L'étanchéité est assurée à la fermeture haute pression par deux joints en caoutchouc. Les passages de fils sont réalisés au moyen de petits cônes d'acier enrobés de téflon.

ELEMENT INFÉRIEUR.

Suspendu au tube de liaison, cet élément a sensiblement même forme et mêmes dimensions que l'élément supérieur. Etant toujours à la température ambiante, il a été fabriqué en acier ordinaire demi-dur. Son étanchéité haute pression est réalisée par un joint de caoutchouc. Cet élément contient la membrane élastique.

ELEMENTS ANNEXES. (fig. 7)

Une réserve de gaz de volume 1 dm^3 permet d'obtenir par compression thermique les pressions nécessaires de gaz compresseur (azote ou argon) quand elles doivent être supérieures à celles des bouteilles du commerce.

4) THERMOSTAT.

1)- Description (fig.9).

Le thermostat est en cuivre. Il est formé d'une plaque inférieure portant un enroulement de chauffage, d'un corps cylindrique avec trois enroulements, d'une plaque supérieure avec un cinquième enroulement. Sous l'ensemble, se trouve le réchauffeur portant un sixième enroulement.

L'isolement latéral est faible (4 cms d'épaisseur de laine de laitier), avec, à l'extérieur, une chemise d'eau. Aux deux extrémités, par contre, l'isolement est beaucoup plus important (30 cms de laine de laitier). Cette disposition permet d'avoir une perte de chaleur sensiblement identique dans chaque partie de la surface latérale : on évite ainsi les effets d'extrémités et on obtient sous une forme ramassée le même résultat que celui qu'on obtiendrait avec un cylindre très allongé.

L'enceinte haute pression n'est pas en contact avec le thermostat. Elle est suspendue par quatre vis à la plaque supérieure avec un isolement intercalé en alumine. Cet isolement donne donc une grande inertie thermique à la cellule par rapport au thermostat. Une petite oscillation de température de ce dernier est insensible au niveau de la mesure.

2) - Fonctionnement, régulation de température.

Deux réglages sont possibles : manuel et automatique.

Chaque enroulement est commandé par un rhéotor manuel que l'on prérègle d'après les indications d'un thermocouple différentiel, par comparaison successive entre l'enroulement principal et chacun des cinq autres enroulements. Ce premier réglage fait, on passe au réglage automatique.

Un thermocouple Pt/Pt, Rh 10 % est noyé dans le bloc de cuivre supportant l'enroulement central. Ses indications sont mises en opposition avec la tension affichée fournie par un

système résistances, accumulateur. La tension de déséquilibre est amplifiée en continu, et attaque un amplificateur magnétique fournissant la puissance alternative nécessaire au chauffage. Au préalable la puissance totale fournie a été fixée à une valeur moyenne, déterminée par quelques essais, suivant la température désirée. L'amplificateur magnétique alimente les résistances de chauffage par l'intermédiaire des six rhéotors, en parallèle, utilisés pour le réglage manuel relatif des divers enroulements.

La puissance maximale utilisée pour le chauffage est d'environ deux kilowatts à la température maximale.

5) APPAREILS DE MESURE.

A.- Conductivité thermique et température.

Quatre mesures sont nécessaires pour la détermination du coefficient λ . Ce sont celles de :

- 1°) La tension de chauffage de la résistance émettrice.
- 2°) L'intensité qui traverse cette résistance.
- 3°) La différence de potentiel aux bornes du thermocouple différentiel, d'où l'on déduit la différence de température entre les cylindres émetteur et récepteur.
- 4°) La différence de potentiel aux bornes du thermocouple fournissant la valeur de la température à laquelle se fait la détermination de λ .

Ces quatre mesures se font sur le même appareil : un potentiomètre Leeds et Northrup du type Wenner dont la dernière décade donne le 1/10 de microvolt. L'équilibrage est contrôlé au moyen d'un nanovoltmètre Keithley.

On passe d'une mesure à l'autre à l'aide d'un commutateur multiple avec inversion possible des fils pour chaque mesure, ce qui permet d'éliminer les f.e.m. parasites.

a) - Tension et intensité.

La résistance émettrice est alimentée par un générateur de courant continu HEMITECHNIC dont la stabilité est de 10^{-4} . A froid la valeur de la résistance est d'environ 6 ohms. Celle-ci est constituée d'un fil de platine Rhodié de 30/100 de mm de diamètre sur sa plus grande longueur, bobiné sur un support en alumine qui est fileté au pas de 8/10 de mm. Les extrémités du fil ont un diamètre de 25/100 de mm afin d'obtenir sur la surface latérale du cylindre émetteur un flux de chaleur partout identique, par compensation des pertes de chaleur à ses extrémités. Le montage est à quatre fils : fils de tension et d'intensité séparés. Des diviseurs de tension adaptent les quantités à mesurer aux possibilités du potentiomètre.

b) - Différence de températures :

Elle est mesurée au moyen d'un thermocouple différentiel à huit soudures Pt/Pt-Rh 10 % disposées alternativement dans les trous obliques des cylindres émetteur et récepteur. Les fils de sortie sont en platine. Les paires de soudures en opposition sont réparties sur toute la longueur de la cellule : on mesure ainsi la différence moyenne de température et la sensibilité est quadruplée.

c) - Température.

Un trou oblique percé à mi-hauteur du cylindre extérieur contient le thermocouple à une soudure chaude Pt/Pt-Rh 10 %. L'indication fournie est celle de la température de l'argent au voisinage de la couche de fluide. La référence est prise par rapport à un bain de glace fondante.

B.- Pression. (fig. 7)

Les pressions ont été mesurées avec deux manomètres HEISE BOURDON gradués, l'un jusqu'à 250 bars, l'autre jusqu'à 1500 bars. Le manomètre de 1500 bars est en communication permanente

avec l'appareil haute pression. On peut à volonté mettre hors circuit le manomètre basse pression quand on doit dépasser ses limites. Ces deux manomètres ont une hystérésis maximale de 10^{-3} et ont été vérifiés et calibrés à la même précision de 10^{-3} de leur graduation, au moyen d'une balance de pression.

CHAPITRE III

TRAVAIL EXPERIMENTAL et CORRECTIONS

1) ETALONNAGE DE LA CELLULE.

La détermination du coefficient λ donné par l'expression :

$$\lambda = \frac{W}{\Delta T} \times \frac{e}{S}$$

nécessite, comme on l'a vu, la connaissance de la différence de puissance émise $W = V \cdot I$; celle de ΔT température entre les deux cylindres, et aussi celle de la constante géométrique proportionnelle à

$$\int_s \frac{ds}{e}$$

e étant l'épaisseur du fluide et S étant la surface de la couche de fluide.

on sait que : $\frac{e}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{4\pi C}$ (C = capacité formée par les deux cylindres)

Connaissant $\epsilon_0 = \frac{1}{8,9878 \cdot 10^9}$ pour le vide,

$\epsilon = 1,000576$ pour l'air,

il suffit donc de mesurer C pour obtenir la constante géométrique de la cellule.

Pour effectuer la mesure de la capacité de la cellule, dans un premier temps, on met en place les divers éléments, sauf ceux qui servent à fermer le haut et le bas, que l'on remplace par des plaques isolantes de forme identique. Ainsi les deux cylindres sont isolés d'une part aux extrémités, et d'autre part, par les picots d'alumine. On mesure alors la capacité existant entre le cylindre intérieur avec son tube, et le cylindre extérieur avec les pièces de centrage.

Cette mesure est répétée plusieurs fois avec rotations intermédiaires du cylindre intérieur, ou sortie complète et

remise en place de l'ensemble.

Dans un second temps, on ne remet en place, en les positionnant soigneusement de façon identique, que les pièces inférieures de centrage et un cylindre métallique de mêmes dimensions que le tube de platine rhodié : ce cylindre est centré par le tube d'alumine qui supporte d'ordinaire le cylindre émetteur et sa pièce de centrage en argent. On mesure plusieurs fois la capacité de ce cylindre par rapport à l'ensemble cylindre extérieur + pièces de centrage pour s'assurer également de la reproductibilité du résultat et donc de la qualité du centrage.

La capacité utile est la différence entre les capacités mesurées ci-dessus. (292 pf).

Pour une cellule de 2/10 de mm d'espace de mesure, la capacité est de l'ordre de 300 pf. La lecture sur la capacité étalon de référence est effectuée au 1/4 de pf près, on obtient donc sans difficultés une précision de l'ordre de 10^{-3} .

La mesure des capacités est faite avec un pont de mesures sensible au 1/50 de pf. Ce pont est mis en liaison avec une capacité étalon variable que l'on fixe d'abord à une valeur plus grande que la capacité à mesurer : soit 400 pf. On branche en parallèle sur la capacité des éléments de la cellule, sans modifier le réglage du pont qui est alors déséquilibré. On revient à l'équilibre au moyen de la capacité étalon variable. La différence entre la première valeur, 400 pf, et la valeur finale donne la capacité recherchée.

Dans le calcul des coefficients λ un terme correctif, tenant compte de la dilatation de l'argent aux diverses températures d'utilisation donne la valeur réelle de la capacité de la cellule dans chaque cas. L'influence de la pression probablement de l'ordre de 10^{-4} , sur la variation de la constante

de la cellule a été négligée.

Fermeture de la cellule.

Une fois l'étalonnage effectué, on ferme la cellule : opération assez délicate, car certains éléments, tels que la petite membrane d'argent, le tube de platine rhodié, le tube d'argent $\varnothing = 2/1$, sont très fins et on ne peut les souder qu'à l'argent pur, à l'exclusion de toute brasure à l'argent qui est fortement attaquée par la vapeur surchauffée, très corrosive.

On fixe dans l'ordre, à l'arc électrique sous argon :

- le tube d'argent sur la plaque supérieure,
- la membrane d'argent sur la plaque inférieure,
- la plaque supérieure sur le cylindre extérieur, (on met en place alors les éléments internes : cylindre intérieur et pièces de centrage),
- la plaque inférieure sous le cylindre extérieur.

L'étanchéité s'obtient alors par liaison argent entre la membrane d'argent et le tube de platine rhodié. L'étanchéité de l'ensemble est toujours vérifiée au détecteur à hélium.

A l'usage, il s'est avéré que toutes les liaisons argent-argent, quelque fines qu'elles aient été, sont restées étanches. Les mesures ont dû être interrompues à la suite d'une fuite à la liaison tube de Pt-Rh, membrane d'argent : la cause de cette fuite a pu être une action corrosive de la vapeur ou bien une contrainte due aux différences de dilatation Pt-Rh, argent.

Remplissage de la cellule.

La figure (10a) donne le schéma du montage de remplissage en eau de la cellule.

Le tube de liaison, venant de la cellule, pénètre jusqu'au

bas de la membrane. Inversement l'ouverture inférieure de cette dernière est prolongée par un tube jusqu'à sa partie supérieure. La sortie inférieure de la membrane est mise en liaison par un robinet à trois voies avec une pompe à vide et avec la réserve d'eau distillée. Le remplissage se fait sous vide, la membrane étant maintenue à sa longueur moyenne afin qu'elle ne s'écrase pas quand on fait le vide. On peut réaliser l'opération à la température ambiante. Afin d'obtenir un vide meilleur et un dégazage plus complet des éléments de la cellule, il est préférable de procéder à température élevée.

L'eau utilisée est bidistillée et dégazée sous vide.

Par le robinet à trois voies, on établit la liaison cellule-pompe à vide, et on fait le vide dans la cellule avec une pompe BEAUDOIN à deux étages. Après contrôle de la qualité du vide, on met en liaison la cellule et la réserve d'eau. L'eau remplit alors rapidement la cellule et la membrane. Il importe que la membrane soit, elle aussi, complètement pleine de liquide, afin de ne subir qu'un écrasement négligeable lors de son utilisation aux pressions élevées.

Déroulement d'une mesure.

La nature des différentes parties de l'appareil provoquant une inertie thermique importante au niveau de l'enceinte haute pression, et une grande fragilité due à la finesse des éléments de la cellule, impose deux conditions de travail :

1°- les variations de température d'ensemble ne peuvent se faire dans la même journée,

2°- toute variation de pression, dans une série de mesures à une température donnée, doit être extrêmement lente afin que l'équipression soit toujours maintenue entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.

Avant de mettre en marche le thermostat, et afin de faciliter et d'orienter le travail du joint autoserreur pendant la montée en température, il est préférable de mettre l'appareil, à froid, sous pression moyenne, 100 bars, par exemple. On procède alors à la mise en marche du thermostat, comme on l'a déjà vu.

Lorsque la température désirée est atteinte et stabilisée, et avant d'envoyer la puissance de chauffage dans le cylindre émetteur, il y a lieu de vérifier les f.e.m. résiduelles dans le circuit de mesure du thermocouple différentiel. Elles sont de l'ordre de $\pm 0,1$ à $0,2 \mu V$ d'ordinaire. Une valeur plus grande indiquerait une anomalie dans le circuit ou bien que la stabilisation de température n'est pas encore réalisée, une fois les f.e.m. résiduelles mesurées. On peut alors envoyer la puissance dans la résistance émettrice.

Les mesures pourront être d'autant plus fréquentes que les variations imposées à un paramètre quelconque seront plus faibles. En restant à la même température d'ensemble, on peut faire varier la pression soit en montée, soit de préférence en descente (dans ce cas, on n'introduit pas de fluide à température différente). Ces variations de pression, de proche en proche, correspondent souvent à une variation relativement faible de conductivité : les perturbations qui s'ensuivent disparaissent assez rapidement, mais il faut attendre souvent une heure d'une mesure à l'autre, avec mesures intermédiaires d'approche et de vérification de la stabilité.

Il est commode et prudent de faire chaque fois un calcul approximatif rapide de la conductivité mesurée afin de s'assurer du bon fonctionnement des appareils.

Si l'on travaille en phase vapeur assez loin de la ligne de saturation, il n'y a pas lieu de prendre de précaution spéciale au sujet de la "sécheresse" de la vapeur. Par contre,

dès que l'on s'approche de cette ligne, à un intervalle de l'ordre de 2°C (qui est à peu près la grandeur de la différence de température entre les deux cylindres), on peut avoir un début de liquéfaction sur la partie froide, (cylindre extérieur), d'où augmentation de la conductivité. Si l'on veut diminuer cet intervalle de mesure, il faut travailler avec un Δt plus petit. De plus, il faut s'approcher lentement de la ligne de saturation après avoir laissé la cellule, un certain temps, dans une zone de vapeur bien sèche. Toute traversée intempestive de la ligne de saturation provoquerait une perturbation importante qui retarderait la mesure.

Aux abords du point critique, il y a lieu à plus forte raison encore, d'utiliser un Δt extrêmement petit, compatible avec une lecture suffisamment sensible. Même dans l'état gazeux, pour une faible variation de pression, la densité varie très vite. Toutes les modifications devront être très faibles et, les plus commodes, seront les modifications de pression de petite amplitude : 0,1 à 0,2 bar.

Quand on effectue des mesures dans la zone où la conductivité est très grande, la puissance émise doit être fortement augmentée pour obtenir un Δt suffisant. C'est ce qui explique que certaines mesures, commencées à faible conductivité pour une température donnée, se terminent pour une conductivité plus forte à une température supérieure de quelques degrés : la forte puissance émise augmente légèrement la température du cylindre extérieur où se trouve le thermocouple de mesure de température et un régime stationnaire différent s'établit alors entre le thermostat et la cellule.

2) CORRECTIONS.

Correction de convection.

Afin de mesurer la conduction seule, il est nécessaire

d'éliminer le phénomène qui l'accompagne habituellement, la convection. Il est difficile de l'éliminer complètement : on doit se contenter de le diminuer et il importe avant tout de pouvoir apprécier sa grandeur.

On admet couramment qu'il y a convection non négligeable si le nombre de RAYLEIGH ou nombre de GRASSHOFF- PRANDLT est plus grand que 1000 où :

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{d^3 \rho^2 g \beta \Delta t C_p}{\eta \lambda}$$

d = épaisseur du fluide;

ρ = densité du fluide,

g = accélération due à la pesanteur,

Δt = différence de température,

C_p = chaleur spécifique à pression constante,

η = coefficient de viscosité dynamique,

λ = coefficient de conductibilité thermique,

β = coefficient de dilatation, $= -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$

De toutes ces quantités, deux seulement : l'épaisseur du fluide, et la différence de température, Δt peuvent être rendues suffisamment petites pour minimiser la convection. La valeur de l'énergie transportée par convection dans le cas des cylindres coaxiaux finis d'axe vertical est :

$$W = Ra \frac{\lambda \Delta T}{720}$$

La différence de température intervient donc par son carré, et l'épaisseur du fluide par son cube.

Si des mesures à Δt différents donnent des résultats identiques, on peut en conclure une absence de convection.

Aux alentours du point critique, il y a lieu de croire que le transport par convection est beaucoup plus important dans le cas des cylindres verticaux que dans le cas des plaques parallèles car l'orientation du gradient de densité est perpendiculaire, à celle du gradient de température et le gradient de densité varie rapidement avec la hauteur.

Correction de radiation.

La transmission par radiation se fait en général par un processus complexe d'émissions et absorptions par les parois et par le fluide.

La radiation est sélective, surtout dans les gaz, et n'est importante que dans des intervalles étroits des grandes longueurs d'ondes (bandes d'absorption dans l'infra rouge) qui correspondent à des fréquences de résonance définies des molécules gazeuses. C'est ce qui se passe pour beaucoup de gaz polyatomiques en particulier pour la vapeur d'eau sous pression.

A 1 atm, on peut considérer la vapeur d'eau comme transparente au rayonnement. VARGAFTIK estime même (45) que jusqu'à 300 bars et 600°C avec une épaisseur de 4/10 mm, on peut encore faire le calcul d'après la loi de STEFAN-BOLTZMAN. En fait, le phénomène n'est pas simple ; en particulier, il dépend de la forme de l'appareil, il peut y avoir des effets réciproques. Il n'en demeure pas moins que si l'épaisseur du fluide est faible, ce qui est le cas de notre cellule d'intervalle 2/10 mm, on peut admettre que les corrections seront du même ordre de grandeur que celles que l'on calcule par la loi de STEFAN-BOLTZMAN, où n'interviennent que les parois, soit :

$$w_r = 0,04 \times 5,67 \times 10^{-8} \times 72,24 \times 4 T_K^3 \Delta t$$

0,04 émissivité de l'argent,

$5,67 \times 10^{-8}$ constante de Stefan,

$72,24 \text{ cm}^2$ surface du cylindre émetteur.

Dans le cas le plus défavorable, en ce qui nous concerne soit 1 atm à 500°C, la correction atteint 1,2 %.

Correction des pertes par les solides.

Une partie de la puissance émise dans le cylindre intérieur n'est pas transmise au cylindre extérieur par le fluide sous mesure, mais par les divers éléments solides utilisés pour le centrage, l'isolement ou l'étanchéité :

- les picots d'alumine,
- le tube de platine rhodié et son contenu (cylindre de ciment, fils d'amenée de courant, fils de thermocouples).

On pourrait concevoir de faire le calcul de cette perte de puissance en tenant compte des surfaces et des conductivités des divers éléments solides considérés :

- surface active de la cellule 70 cm² et λ du fluide,
- surface des picots 20 mm² et λ de l'alumine,
- section du tube Pt - Rh 6 mm² et λ du Pt-Rh,
- cylindre de ciment et fils 0,8 mm² et λ incertain,

On trouve approximativement des pertes égales à la puissance utile, ce qui ne correspond absolument pas aux résultats connus. Ceci n'est pas étonnant. En effet, sauf en ce qui concerne le tube de Pt-Rh, intimement uni au cylindre émetteur, les autres pertes de puissance se font par l'intermédiaire de contacts solide/solide imparfaits, alors que le calcul par comparaison des conductivités les suppose parfaits.

Ces contacts sont de deux espèces :

1°- contacts obtenus par serrage dû aux ressorts ou au poids des éléments : ce sont les contacts picots-argent.

2°- contacts coulissants à frottement doux : le cylindre de platine rhodié dans le cylindre d'alumine de support inférieur. L'évolution de ce dernier contact suivant la température n'est pas évidente; aussi des mesures de tarage ont-elles été

faites jusqu'à 485°C.

D'autre part, quels que soient la précision et le soin avec lesquels les diverses parties de la cellule ont été réalisées (rectification), les contacts solide/solide se font par de petites aspérités entre lesquelles s'intercale un film de fluide. La surface de contact due aux aspérités solides correspond à une portion indéterminée de la section nominale des divers éléments cités. Il faut remarquer aussi que la conductivité de la vapeur d'eau ou du gaz de référence est, dans le film de fluide intercalé, de 20 à 500 fois plus petite que celle de l'alumine ou du platine rhodié. Les résistances thermiques sont donc de beaucoup supérieures à ce qu'indique le calcul.

On en est donc réduit à mesurer les pertes globalement en comparant :

- les conductivités connues de gaz, fournies par la littérature,

- et les conductivités de ces mêmes gaz mesurées par la cellule utilisée pour l'étude de la vapeur d'eau. Les excès de conductivité trouvés seront mis au compte de la perte de puissance par les solides. Cette perte de puissance ramenée en conductivité sera notée : $\lambda_{\text{parallèle}}$ ou λ_p

Des mesures de tarage ont été faites en grand nombre, dans des conditions différentes afin de mieux connaître l'influence de chaque élément sur les perturbations apportées.

On a utilisé dans ce but :

- des cellules à gaz (c'est-à-dire sans tube de Pt-Rh)
- des cellules étanches (c'est-à-dire avec tube de Pt-Rh)
- des cellules à nombre différent de picots,
- des cellules à section différente des picots;
- des cellules à nature différente des picots,
- des cellules à longueur différente des picots,

- des cellules avec isolement inférieur, téflon ou alumine.

Les conditions variaient aussi suivant la température, la pression, le fluide.

On trouve ainsi, toutes choses égales par ailleurs :

- pour les cellules à gaz, une perte plus petite que pour les cellules étanches.
- pour les cellules à gaz cette perte est pratiquement constante; elle varie sensiblement pour les cellules étanches, surtout pour les faibles conductivités.
- les pertes sont plus grandes pour les cellules à picots d'alumine que pour les cellules à picots de quartz, mais non proportionnelles à $\frac{\lambda_{\text{quartz}}}{\lambda_{\text{alumine}}}$, donc la résistance de contact isolant-argent intervient.
- pertes plus grandes pour les cellules à picots plus gros ou plus nombreux, la conductivité des picots étant plus grande que celle des gaz étudiés.

Les valeurs de conduction parallèle : λ_p que nous avons utilisées dans les calculs de mesure de conductivité de la vapeur d'eau ont été obtenues au moyen de mesures faites sur deux cellules étanches analogues mais différant par quelques détails dont l'influence nous était déjà connue :

la cellule "A" a été utilisée pour l'étude des gaz rares,
la cellule "B" a été utilisée pour l'étude de la vapeur d'eau :

	cellule "A"	cellule "B"
nombre de picots	5	7
nature des picots	quartz	alumine
espace de mesure		
longueur des picots	0,25 mm	0,21 mm
partie supérieure	plate	conique

Seuls les trois premiers éléments modifient la conduction parallèle.

Les mesures de tarage ont été faites sur l'azote, l'argon, l'hélium pour les cellules "A" et "B", et aussi sur quelques gaz rares pour la cellule "A".

Les mesures ont donné pour les deux cellules des réponses correspondant aux différences prévues. Il est donc peu probable dans ces conditions qu'il ait pu y avoir mauvais fonctionnement accidentel des cellules.

La courbe de correction a été déterminée de la manière suivante : on admet que, dans tout contact alumine-argent, ou alumine-Pt-Rh, par suite de la non perfection des surfaces, ce contact ne se fait en solide-solide qu'en certains points, et qu'aux autres endroits se trouve interposé un film de fluide (fig. 11). Schématiquement, on a séparé ces deux espèces de contacts (fig. 11b), ce qui permet d'écrire :

avec, comme notations,

e = épaisseur du gaz ou longueur des picots d'alumine,

$e-e_1$ = épaisseur équivalente de gaz dans les contacts imparfaits des solides,

S_1 = surfaces des sections solides à bon contact de résistance R ,

S_2 = surfaces des sections solides à contact imparfait avec fluide,

S = ensemble des surfaces recouvertes par le fluide dans la cellule,

R = résistance de contact (solide-solide),

W = puissance transmise ou flux unitaire thermique,

λ_{S_1} = conductivité à travers S_1 avec contact solide-solide,

λ_{S_2} = conductivité à travers S_2 avec contact solide-gaz,

R_{gaz} = résistance thermique du gaz, R_{S_1} = résistance thermique à travers S_1 , R_{S_2} = résistance thermique à travers S_2 .

$$W_{\text{mesuré}} = \lambda_{\text{mesuré}} \left(\frac{S_1 + S_2 + S}{e} \right) \Delta T \quad 1)$$

$$= \lambda_{\text{gaz}} \frac{S}{e} \Delta T + \dots$$

$$\dots + \lambda_{s_1} \frac{S_1}{e} \Delta T + \lambda_{s_2} \frac{S_2}{e} \Delta T \quad 2)$$

Mais en général la Résistance thermique $[R]$ est égale à : $[R] = \frac{e}{\lambda S}$

Donc ici $R_{\text{gaz}} = \frac{e}{\lambda_{\text{gaz}} S}$

$$R_{s_1} = \frac{e}{\lambda_{\text{al}} S_1} + 2R$$

$$R_{s_2} = \frac{e_1}{\lambda_{\text{al}} S_2} + \frac{e - e_1}{\lambda_{\text{gaz}} S_2} + R$$

Et dans 2) :

$$\frac{\lambda_{s_1} S_1}{e} = \frac{1}{R_{s_1}} = \frac{1}{\frac{e}{\lambda_{\text{al}} S_1} + 2R} = \frac{\lambda_{\text{al}} S_1}{e + 2R \lambda_{\text{al}} S_1}$$

$$\frac{\lambda_{s_2} S_2}{e} = \frac{1}{R_{s_2}} = \frac{\lambda_{\text{al}} \lambda_{\text{gaz}} S_2}{e_1 \lambda_{\text{gaz}} + (e - e_1) \lambda_{\text{al}} + R \lambda_{\text{al}} \lambda_{\text{gaz}} S_2}$$

Égalons 1) et 2) en y remplaçant $\frac{\lambda_{s_1} S_1}{e}$ et $\frac{\lambda_{s_2} S_2}{e}$ par leurs valeurs :

$$\lambda_{\text{mesuré}} \left(\frac{S + S_1 + S_2}{e} \right) - \lambda_{\text{gaz}} \frac{S}{e} = \dots$$

$$\dots = \frac{S_1 \lambda_{\text{al}}}{e + 2R \lambda_{\text{al}} S_1} + \frac{S_2 \lambda_{\text{al}} \lambda_{\text{gaz}}}{e_1 \lambda_{\text{gaz}} + (e - e_1) \lambda_{\text{al}} + R \lambda_{\text{al}} \lambda_{\text{gaz}} S_2}$$

D'où :

$$\lambda_{\text{parallèle}} = \frac{e}{S} \left[\frac{S_1 \lambda_{\text{al}}}{e + 2R \lambda_{\text{al}} S_1} + \frac{S_2}{\frac{e_1}{\lambda_{\text{al}}} + R S_2 + \frac{e - e_1}{\lambda_{\text{gaz}}}} \right]$$

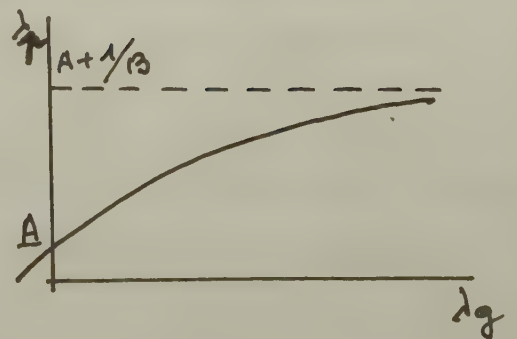
$$\text{ou } \lambda_{\text{parallèle}} = \frac{e}{S} \frac{S_1 \lambda_{\text{al}}}{e + 2R \lambda_{\text{al}} S_1} + \frac{1}{\frac{S e_1}{\lambda_{\text{al}} e S_2} + \frac{R S_1 (e - e_1) S_1}{e S_2} + \frac{1}{\lambda_{\text{gaz}}}}$$

de la forme :

$$\lambda_{\text{parallèle}} = A + \frac{1}{B + \frac{C}{\lambda_{\text{gaz}}}}$$

si $\lambda_{\text{gaz}} \gg 0$ $\lambda_{\text{parallèle}} = A + 1/B$

si $\lambda_{\text{gaz}} \rightarrow 0$ $\lambda_{\text{parallèle}} = A$



On voit donc par cette équation :

- 1°- que pour un λ_g tendant vers zéro, on obtient une valeur correspondant aux pertes par les solides. On a alors : $\lambda_p = \lambda_g$
- 2°- que pour un λ_g très grand les pertes deviennent sensiblement constantes et relativement négligeables par rapport à λ_g .

Les coefficients A, B, C, seront déterminés en résolvant l'équation à trois inconnues formée en appliquant la formule à trois points de mesure de conductivité différente pour une même température.

PUISSANCE DISSIPÉE DANS LES FILS DE CONNEXION. (fig. 10c)

La puissance émise utile est celle qui est déterminée par le produit (V.I) mesuré à la base de la résistance émettrice elle-même.

Mais il y a lieu de remarquer que les fils d'amenée de courant en platine de diamètre 5/10 mm, dissipent à leur passage dans le tube de platine rhodié une certaine puissance non comprise dans la puissance utile. Le calcul montre que cette puissance est égale à 2,6 % de la puissance émise dans la résistance, valeur maximale à 500°C. Le tube de platine rhodié et son contenu subissent donc une certaine élévation de température. Suivant les conductivités des substances contenues dans ce tube, on peut y trouver une température inférieure, égale ou supérieure à celle du cylindre émetteur.

LEIDENFROST (44) fait justement remarquer que l'égalité serait le cas idéal où le tube jouerait le rôle d'un anneau de garde parfait. Les pertes seraient nulles à ce niveau et se limiteraient à celles qui se produisent par les picots.

Bien que l'on soit dans le cas de mesures différentielles il est intéressant de se faire une idée de ce qui se passe en réalité. Le tube est sur presque toute sa longueur en contact avec le fluide sous mesure et donc en communication thermique

sur une grande surface avec le cylindre extérieur qui est à une température inférieure ; un court -circuit thermique est de plus effectué au sommet du tube Pt-Rh par le cylindre d'alumine de support (fig. 5) ; à sa partie inférieure, le tube est fixé au cylindre extérieur par la soudure d'étanchéité de la cellule. Dans ces conditions, nous admettons que le tube reste à une température inférieure à celle du cylindre émetteur et que la puissance qui y est injectée par les fils d'amenée de courant ne fait que limiter vers le bas les pertes de la puissance utile du cylindre émetteur.

Ces conditions étant identiques dans les mesures de tarage, toute erreur possible disparaîtrait par soustraction puisque de même signe et de même grandeur dans les deux cas.

CORRECTION DE POSITION DES THERMOCOUPLES (fig. 10b).

Les thermocouples de mesure des différences de température et de la température sont tous situés dans des trous percés obliquement dans la masse des cylindres d'argent ; leur inclinaison est d'environ 30° par rapport à la verticale. On rappelle que cette disposition, tout en assurant l'étanchéité, a l'avantage de n'enlever qu'un minimum de métal au voisinage de la paroi et ainsi de ne perturber que très faiblement le flux de chaleur et le gradient de température dans l'argent en cet endroit.

Compte tenu de la grande conductivité de l'argent et de l'état stationnaire réalisé, on admet que la température d'un thermocouple est celle qu'aurait l'argent en cet endroit s'il n'y avait pas de cavité (4).

Les soudures du thermocouple différentiel sont séparées du fluide par une épaisseur d'argent de 1 mm ; il faut y ajouter le demi diamètre des bifilaires d'alumine, soit environ 1,25 mm.

La différence de température mesurée correspond donc à l'épaisseur totale : (1mm + 1mm) d'argent + 0,2mm de fluide + (1,25mm + 1,25mm) pour les bifilaires, soit en tout : 4,7mm.

On a donc : (fig. 10_b)

$$\Delta t_{\text{mes}} = \Delta t_{\text{vrai}} + \Delta t_{\text{argent}} \quad \text{avec : } E = 4,7 \text{ mm}$$

$$e = 0,2 \text{ mm}$$

$$h = 420 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$= \frac{e}{\lambda} + \frac{E - e}{h_{\text{arg.}}}$$

$$\text{Donc } \Delta t_{\text{vrai}} = e/\lambda$$

$$\Delta t_{\text{mesuré}} = e/\lambda + \frac{E - e}{h_{\text{argent}}}$$

$$\text{Donc : } \frac{\lambda_{\text{vrai}}}{\lambda_{\text{mesuré}}} = \frac{\Delta t_{\text{mesuré}}}{\Delta t_{\text{vrai}}} = \frac{e/\lambda + \frac{E - e}{h_{\text{argent}}}}{e/\lambda}$$

$$\text{Et : } \lambda_{\text{vrai}} = \lambda_{\text{mesuré}} \left[1 + \frac{(E - e)\lambda}{eh} \right]$$

$$\neq \lambda_m + \lambda_m^2 \frac{Ee}{eh} \quad \text{si } \lambda_m \neq \lambda$$

$$\neq \lambda_m + \lambda_m^2 \frac{E}{eh} \quad \text{si } E - e \neq E$$

Cette correction est faible pour les conductivité basses; elle atteint 0,5 % pour un $\lambda_g = 100$.

ACCOMMODATION A LA PAROI.

Pour des pressions faibles, en général inférieures à 1 atmosphère, quand la longueur du libre parcours moyen des molécules devient comparable à l'épaisseur de la couche de gaz, existe ce que l'on appelle le "saut de température à la paroi", lié à "l'accommodation à la paroi" : la différence réelle de température dans la couche de gaz est alors plus petite que la différence de température mesurée entre les parois métalliques.

Du point de vue physique, on admet que dans le choc des molécules sur les parois, certaines molécules quittent le voisinage de la paroi après un seul choc élastique, donc sans avoir changé d'énergie, alors que d'autres, qui subissent des chocs multiples, atteignent réellement la température de la paroi.

On a montré (46, 47, 48) que cet effet doit être sensiblement proportionnel au gradient de température et inversement proportionnel à la pression; on peut obtenir par extrapolation la valeur réelle de la chute de température dans le gaz en faisant des mesures à puissance constante et à faible pression variable. De telles mesures ont été faites au Laboratoire sur notre type de cellule (49) et ont mis en évidence la concordance de cette extrapolation à basse pression, avec celle déjà indiquée par Vargaftik (17b) que nous avons réalisée à partir de pressions supérieures.

En effet, dans les mesures que nous avons faites pour le tarage de la cellule avec l'hélium, l'azote et l'argon, puis pour la vapeur d'eau, un effet analogue se produit pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Cet effet est d'autant plus important à une température et une pression données que le corps est moins dense.

A 1 atm, l'effet est sensible pour l'hélium à la température ambiante. Pour l'azote et la vapeur d'eau, à 1 atm, il apparaît vers 300°C. A 500°C, on ne le remarque pas encore pour l'argon. Cet effet décroît quand la pression augmente. Vers 475°C, 500°C, nous avons noté un effet de même grandeur pour l'azote et la vapeur d'eau.

Il n'est pas possible, si l'on compare la grandeur du libre parcours moyen des molécules au-dessus de 1 atm, avec l'épaisseur (2/10 mm) de gaz dans la cellule de lier cet effet à l'accommodation aux surfaces utiles de mesure de λ .

Par contre, si l'on tient compte de la très fine pellicule de gaz, intervenant comme on l'a vu, dans la détermination des pertes par les solides, on peut admettre qu'à ce niveau la comparaison soit possible entre épaisseur de la couche de gaz et libre parcours moyen et, ce, d'autant plus que la densité est faible. Vers 475°C, on obtient pour l'azote et la vapeur d'eau à 1 atm une baisse de conductivité d'environ 1 % de la grandeur mesurée. Pour l'hélium, elle est alors de 0,6 % à 100 bars.

Pour établir nos courbes de correction, nous avons, afin de tenir compte des mesures de tarage et des mesures sur la vapeur d'eau faites à haute température, extrapolé jusqu'à 1 atm, à haute température, les valeurs obtenues pour des pressions supérieures à 25 atm. Ces valeurs extrapolées seront utilisées dans le calcul de la correction parallèle aux températures élevées..

Dans la gamme de températures utilisées, l'azote est loin de son point critique. Ses isothermes sont pratiquement rectilignes, (fig. 13) et l'extrapolation est facile. Dans le cas de la vapeur d'eau, le point critique est encore proche, vers 450°C, et on n'a pas encore atteint, sur les isothermes, une zone aussi rectiligne. Un point d'inflexion très caractérisé apparaît cependant, correspondant à la baisse de conductibilité dont il est question. C'est à partir de ce point d'inflexion que l'extrapolation a été faite.

3) PRECISION DES MESURES.

Deux séries de mesures ont été réalisées, séparées par un démontage de l'appareil et un second remplissage d'eau : nous avons pu constater une bonne reproductibilité d'une série à l'autre.

La comparaison des valeurs mesurées et des courbes obtenues par lissage suivant les isothermes et les isobares a fait apparaître un écart maximum de 1,5%. Compte tenu du grand nombre de mesures effectuées, les erreurs accidentelles peuvent introduire une erreur relative de 2 à $3 \cdot 10^{-3}$.

La mesure de la capacité fournissant la valeur de la constante de l'appareil, mesurée à 0,25pf près donne une erreur de $1,2 \cdot 10^{-3}$.

La puissance injectée est connue à mieux que $5 \cdot 10^{-4}$. L'erreur est ici négligeable. La lecture de la différence de température se fait au 1/10 de μV , ce qui pour une lecture moyenne de l'ordre de $50 \mu V$ introduirait une erreur de $4 \cdot 10^{-3}$, compte tenu de l'erreur possible sur le ΔT .

La chute de température dans les parois que l'on peut estimer connue à 50% près, est relativement peu importante à basse conductivité. L'erreur provoquée alors serait de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-3}$.

Des mesures répétées pour des conditions identiques avec des ΔT différant du simple au double, ne nous ont pas permis de mettre en évidence un effet de convection.

L'ensemble des erreurs ci-dessus serait donc de l'ordre de 1%. Elles résultent des mesures des quantités intervenant dans la formule de calcul du coefficient de conductibilité λ .

Les mesures de la pression et de la température peuvent introduire, hors formule, des erreurs de grandeur très différente, compte tenu des variations importantes de conductivité que l'on observe suivant les domaines étudiés. Il y aura lieu de les apprécier dans chaque cas. Cependant dans les régions où la variation de conductivité est proche de celle que l'on observe à 1 atm., l'erreur due à la mesure de pression est de 1 à $2 \cdot 10^{-3}$, en basse pression ; elle augmente en haute pression suivant la précision des manomètres utilisés.

La mesure de la température, estimée connue à $0,3^\circ$ près, peut introduire une erreur de 3 à $5 \cdot 10^{-3}$, suivant les cas.

Dans la plus grande partie du domaine étudié on peut donc estimer que la précision des mesures est de 1,5%.

Le fait qu'il s'agit de mesures différentielles permet de croire que certaines erreurs systématiques s'annulent par soustraction ; mais étant données la difficulté des mesures et les divergences que l'on a pu constater entre les résultats publiés, il est prudent de croire que la valeur de 1,5% est la valeur minimale à retenir.

CHAPITRE IV : RESULTATS

1) CALCUL des COEFFICIENTS λ

Pour obtenir la valeur des coefficients λ nous avons appliqué les formules suivantes qui font intervenir les corrections indiquées ci-dessus :

$$\begin{aligned} (W - W_r) \times K \times \mu \times \frac{1}{4(\Delta T - \Delta T_0)} &= \lambda_m \\ \lambda_m + 0,56 (\lambda_1)^2 \cdot 10^{-3} &= \lambda_{app.} \\ \lambda_{app} - \lambda_p &= \lambda \end{aligned}$$

où :

W est la puissance émise ramenée aux bornes de la résistance émettrice.

W_r est la puissance rayonnée.

K est la constante de la cellule, corrigée suivant la température.

μ est la pente des thermocouples.

$0,56 (\lambda_1)^2 \cdot 10^{-3}$ est la correction de position des thermocouples.

λ_m est la conductivité brute mesurée.

λ_{app} est la conductivité apparente.

λ_p = pertes par les solides ramenées en λ .

λ est la conductivité thermique du gaz étudié.

CALCUL DEFINITIF des PERTES PAR LES SOLIDES (correction en
température)

On a vu que pour une température donnée :

$$\lambda_p = A + \frac{1}{B + \frac{C}{\lambda_g}}$$

L'allure et la valeur de cette correction à 25°C ont été indiquées , figure 12. En température, il y a lieu de tenir compte des mesures de tarage faites jusqu'à 475°C. Les figures (13,14,15,16) et les tables (6, 7, 8) donnent, de 25°C à 500°C, les résultats des mesures sur l'argon et l'azote à différentes pressions et pour l'hélium à 100 bars, ainsi que les valeurs de référence adoptées de 100 en 100°C : pour l'argon et l'azote à 1 atm., et pour l'hélium à 100 bars.

Ces valeurs de référence correspondent à une moyenne pondérée des résultats antérieurs connus.

Pour l'argon et l'azote on n'a retenu comme valeurs de référence que les valeurs à 1 atm. qui sont les plus sûres et les plus nombreuses .Aux pressions supérieures, les mesures de tarage pour ces deux gaz ont été faites à titre de contrôle.

Pour l'hélium, les mesures de référence ont été prises à 100 bars afin d'éviter les inconvénients d'appréciation dus à l'accommodation et rencontrés à 1 atm., qui d'ailleurs semblent exister encore faiblement à 100 bars et 500°C.

Les mesures à haute température sont toujours plus délicates et

plus sujettes à caution que les mesures à température ambiante. Il aurait été commode et plus sûr de prendre comme courbe de correction unique la courbe établie à 25°C; mais si l'on veut l'appliquer aux mesures à haute température, on obtient par exemple pour l'hélium à 500°C, où $\lambda = 305$ une correction de l'ordre de

$\lambda_p = 12$, alors que la mesure directe, avec la cellule utilisée pour la vapeur d'eau ne donne que $\lambda_p = 10$ au maximum et descend même à $\lambda_p = 8$ aux températures élevées (baisse qui peut être attribuée à l'accommodation aux parois). Pour l'azote à 100°C, (valeur extrapolée à 1 atm) on trouverait par la courbe de correction à 25°C une correction de $\lambda_p = 6,75$ alors que la mesure directe a un $\lambda_p = 6$; cette différence relative étant pour l'azote, de l'ordre de 1,5%, et pour l'hélium de 0,6%.

De même que lorsqu'on a cherché à effectuer le calcul des pertes il s'est avéré impossible de déterminer celles-ci autrement que par une mesure expérimentale, nous avons déterminé la variation de correction due à la température en partant des mesures de tarage faites jusqu'à 475°C, pour calculer les coefficients A, B, C, de l'équation donnant

Le calcul a été fait pour les températures de :

25 , 100 , 200 , 300 , 400 , 500 °C .

Pour les températures intermédiaires on a procédé par interpolation graphique. La comparaison des courbes de tarage avec les courbes de référence ne nous a pas permis de noter une différence sensible des λ_p pour chaque substance en fonction de la température. Nous avons donc, pour chaque température indiquée, calculé les coefficients A, B, C, d'après les valeurs fournies dans le tableau ci-après:

λ_p	GAZ	T°C	25°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
5	ARGON	λ {	17.6	21.2	25.3	29.4	33.3	36.8
5.6	AZOTE		26.4	30.8	37.2	43.3	49.5	53.5
10	HELIUM		157	182	214	245	276	305

L'ensemble des courbes de correction est donné dans la figure 12.

2) PRESENTATION DES RESULTATS.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont présentés:

dans les tableaux : 1 , 2 , 3 , 4 .

et dans les figures : 17 à 23 .

La figure : 17 donne une vue d'ensemble des isobares étudiées (valeurs expérimentales).

Dans les figures: 18 à 22 consacrées chacune à une isobare, nous avons de plus tracé les courbes correspondant aux propositions de VARGAFTIK et de KESTIN. Nous avons aussi tracé, sur certaines figures, des points expérimentaux avec désignation de leur origine, afin de pouvoir comparer aisément nos courbes qui sont strictement expérimentales, aussi bien avec les valeurs des corrélations proposées qu'avec les données expérimentales diverses qui ont été utilisées pour établir ces corrélations.

3) COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES DONNEES ANTERIEURES.

ETAT DE LA QUESTION.

Les valeurs de la conductivité thermique de la vapeur d'eau sont fournies par les Tables internationales établies à partir des moyennes des résultats connus. On trouve trois catégories de résultats:

- résultats à 1 atm.
- résultats jusqu'au domaine critique.
- résultats au delà du domaine critique.

Seuls les chercheurs soviétiques ont effectué des mesures dans tous les domaines, et leurs travaux sont à la base des tables internationales. Jusqu'au point critique la concordance entre les résultats est assez bonne, mais on voit déjà apparaître deux tendances :

- une série à tendance haute (U.R.S.S.)
- une série à tendance basse (U.S.A.)

La divergence entre les deux séries augmente avec la température.

Deux corrélations ont été proposées en dernier lieu : une corrélation présentée par KESTIN (U.S.A.)(25) ; une corrélation présentée par VARGAFTIK (U.R.S.S.) (11,42,43,).

Nous donnerons dans l'ordre :

- 1) un rappel d'une première proposition de corrélation: de VARGAFTIK (MUNICH, 1962). (11)
- 2) un rappel d'une proposition de corrélation de KEYES et VINES(24)
- 3) la proposition de corrélation de KESTIN (Providence, 1963)(25).
- 4) la contre proposition de VARGAFTIK (Paris, 1964)(11,42,43,).

— 1) Proposition de VARGAFTIK (Munich, 1962).

A cette réunion on avait proposé de dresser une table sur la conductivité thermique de la vapeur d'eau entre 100°C et 700°C, et de 1 atm. à 500 bars, d'après les équations/:

$$\Delta\lambda = f(p) \quad \text{dans la région où: } \left(\frac{\delta\lambda}{\delta t}\right)_P > 0$$

et $\lambda - \lambda_{\min.} \quad f(s) \quad \text{dans la région où: } \left(\frac{\delta\lambda}{\delta t}\right)_P < 0$

avec : $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_t$

où : λ = conductivité thermique pour $t^\circ\text{C}$ et P bars.

λ_t = conductivité thermique pour $t^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm.}$

$\lambda_{\min.}$ la valeur minimale de la conductivité thermique sur les isobares en coordonnées $\lambda = f(s)$

ρ = la densité.
 s = l'entropie.

Ces équations avaient leur intérêt spécialement aux densités élevées, auprès de la courbe de saturation et autour du point critique. Leur inconvénient résidait dans l'utilisation de deux équations différentes et dans l'absence de tables internationales sur l'entropie.

— 2) Proposition de KEYES ET VINES (24).

L'équation proposée était:

$$\lambda_0 = \frac{A T^{1/2}}{1 + (B/T) 10^{C/T}}$$

avec les valeurs : $A = 0.01842 (^{\circ}\text{K})^{-1/2} (\text{W/m}^{\circ}\text{K})$
 $B = 5.485^{\circ}\text{K}$
 $C = -12^{\circ}\text{K}$ { $T^{\circ}\text{K}$

Après avoir recalculé ces valeurs et proposé:

$$\begin{aligned} A' &= 0.01946 (^{\circ}\text{K})^{-1/2} (\text{W/m}^{\circ}\text{K}) \\ B' &= 5.489^{\circ}\text{K} \\ C' &= -12^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$

KESTIN estime que cette équation, qui a rendu de grands services, doit céder la place à une expression polynomiale directe.

— 3) Proposition de KESTIN (1963).

A la pression atmosphérique, l'équation proposée est de la forme:

$$\lambda_0 = \alpha + \beta T_k + \gamma T_k^2$$

et pour les pressions supérieures $\Delta \lambda = a p + b p^2$
 $\quad \quad \quad = \lambda - \lambda_0$

où a et b sont fonction de la température:

$$\begin{aligned} a &= A_1 + A_2 t + A_3 t^2 \\ b &= B / t^n \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} t &= T_k - \theta \\ \theta &= 273.15^{\circ}\text{K} \end{aligned} \right.$$

Les coefficients A_1 , A_2 , A_3 et B étant déterminés par les données expérimentales.

En utilisant ces équations, KESTIN établit deux corrélations de la conductivité thermique de la vapeur d'eau :

- l'une, basée sur les résultats de KEYES et VINES (24) obtenus de 139°C à 370°C et de 1 à 170 atm.
- l'autre, basée sur les résultats beaucoup plus étendus de VARGAFTIK et TARZIMANOV (11, 14).

Les deux corrélations sont ramenées aux domaines 100 à 700°C , et 1 à 500 bars. Il y a donc extrapolation pour la première ; extrapolation d'ailleurs contestée par VARGAFTIK . Les mesures que nous avons faites jusqu'à 500°C et 500 bars, combrent une partie du domaine extrapolé et il y a possibilité de comparaison de données expérimentales de source différente dans la région contestée des corrélations.

Corrélation de KESTIN basée sur les résultats de KEYES et VINES.

Pression atmosphérique:

$$\lambda_0 = \alpha + \beta T_K + \gamma T_K^2$$

$$\lambda_0 = -6,9 + 7,339 \cdot 10^{-2} T + 2,546 \cdot 10^{-5} T^2$$

Sous pression :

$$\lambda = \lambda_0 + a p + b p^2$$

$$\text{ou } \lambda = \lambda_0 + (A_1 + A_2 t + A_3 t^2) p + (B/t^n) p^2$$

$$\lambda = \lambda_0 + (106 + 91898 \cdot 10^{-4} t) p + (1,577 \cdot 10^{11}) t^{-5,29} \cdot p^2$$

A_3 ici est nul.

$$\text{avec } \begin{cases} \lambda \text{ en } 10^{-3} \text{ W. m}^{-1} \text{C}^{-1} \\ p \text{ en } \text{Kg. m}^{-2} \\ T_K = \theta + t^\circ \text{C} ; \theta = 273,15^\circ \text{K} \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ecart :} \\ \pm 5\% \text{ de } 0 \text{ à } 100 \text{ bars} \\ \pm 7\% \text{ de } 100 \text{ à } 180 \text{ bars.} \end{array} \right.$$

Corrélation de KESTIN, basée sur les résultats de VARGAFTIK et TARZIMANOV.

Pression atmosphérique :

$$\lambda_0 = -0,8 + 4,462 \cdot 10^2 T + 5,784 \cdot 10^{-5} T^2$$

Sous pression :

$$\lambda = \lambda_0 + (173 + 1,229t - 7,493t^2)p + 2,441 \cdot 10^{14} t^{-4,184} p^2$$

Ecart: $\pm 7\%$

avec λ en $10^{-3} \text{ W.m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
 p en Kg.m^{-3}

$$T_K = \theta + t^\circ\text{C} ; \theta = 273,15^\circ\text{K}$$

Comparaison des deux séries de valeurs obtenues par KESTIN.

a)- Comparaison des λ_0

Il y a une légère différence de pente dans les courbes représentatives en fonction de la température (pente plus accentuée pour les données soviétiques), mais la concordance est bonne de 100°C à 350°C : la différence maximale est $1,6\%$ à 350°C .

b)- Comparaison des $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = ap + bp^2$

Cette comparaison est faite par celle des deux coefficients a et b . On peut constater sur la figure 24 que les coefficients a_{Keyes} et $a_{\text{Vargaftik}}$ ont des variations de pente tout à fait différentes, en fonction de la température ; les coefficients b , eux, sont très proches mais leur signification est moindre. KESTIN conclut de cette différence de pente pour les coefficients a qu'il y a incompatibilité entre les deux corrélations.

Pour terminer, KESTIN fait remarquer que quelques défauts existent

cependant dans les calculs qu'il présente :

-1°- λ_0 n'est pas ramené à la densité zéro. Il estime que cette correction n'apporterait qu'une amélioration illusoire.

-2°- Les deux corrélations n'ont pas été établies sur une équation d'état unifiée $\rho = \rho(T, P)$, parce qu'elle n'existe pas : la corrélation basée sur les données de KEYES et VINES a été établie d'après les tables de KEENAN et KEYES (26) ; la corrélation basée sur les données de VARGAFTIK et TARZIMANOV a été établie d'après les tables de VOUKALOVITCH (27).

4) Contre proposition de corrélation de VARGAFTIK (Paris, 1964)

En réponse à la comparaison des valeurs des deux corrélations faite par KESTIN, VARGAFTIK refait les calculs en partant des deux mêmes équations :

$$\lambda_0 = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3 \quad \Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = a \rho + b \rho^2$$

mais en se basant sur un ensemble de 200 points expérimentaux de :

VARGAFTIK et TARZIMANOV
TIMROT et VARGAFTIK

méthode du fil chaud

KEYES et Vines

méthode des cylindres coaxiaux

AMIRKhanov et ADAMOV

méthode des plaques parallèles

VOUKALOVITCH et TCHERNICHEVA méthode non stationnaire

et trouve les valeurs suivantes des coefficients des équations de la corrélation: (réf. 42, 43)

$$\lambda_0 = 17,6 + 5,87 \cdot 10^{-3} t + 1,04 \cdot 10^{-4} t^2 - 4,51 \cdot 10^{-8} t^3$$

$$\lambda - \lambda_0 = (103,51 + 0,4198 t - 2,771 \cdot 10^{-5} t^2) \rho + 2,1482 \cdot 10^{-4} t^{4,20} \cdot \rho^2$$

Ecart_s:

$$\begin{cases} \lambda_0 : \text{de } 100 \text{ à } 400^\circ\text{C} : \pm 3\% \\ \quad \text{de } 400 \text{ à } 700^\circ\text{C} : \pm 4\% \\ \lambda : \pm 6\% \end{cases}$$

$$\begin{cases} t^\circ\text{C}, \\ \rho \text{ gr/cm}^3 \\ \lambda \text{ } 10^{-3} \text{ W. m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{cases}$$

Selon Vargaftik cette équation de corrélation est valable :

- en dessous de 200 bars , jusqu'à la courbe de saturation.
- au dessus du point critique, dans la région où les courbes reprennent des valeurs pour lesquelles elles sont sensiblement parallèles à la courbe 1 atm., soit:

jusqu'à 225 bars , au dessus de 400°C.

- 300 bars , au dessus de 425°C.

- 350 bars , au dessus de 450°C.

- 400 et 500 bars au dessus de 500°C.

Cette équation est obtenue par la méthode des moindres carrés; la déviation maximale des résultats expérimentaux et des valeurs calculées par cette équation est de 6%.

COMPARAISON des VALEURS des CORRELATIONS :

de KESTIN (avec valeurs U.R.S.S) = A

de VARGAFTIK (avec toutes valeurs) = B

Valeurs $\frac{A}{B}$

T P	400°C	500°C	700°C
1	$\frac{55.51}{54.9} = 1.01$	$\frac{68.35}{67.4} = 1.01$	$\frac{97.47}{94.3} = 1.033$
25	$\frac{57.22}{57.2} = 1.002$	$\frac{70.15}{69.6} = 1.008$	$\frac{99.2}{96.3} = 1.030$
50	$\frac{59.84}{60.2} = 0.99$	$\frac{72.25}{72} = 1.003$	$\frac{101.06}{98.5} = 1.025$
100	$\frac{67.52}{68.6} = 0.98$	$\frac{77.19}{77.6} = 0.99$	$\frac{104.91}{103} = 1.018$
200	$\frac{107.4}{107} = 1.003$	$\frac{91.17}{92.6} = 0.98$	$\frac{113.25}{113} = 1.002$
300	$\frac{524}{264} = 1.98$	$\frac{114.06}{116} = 0.98$	$\frac{122.51}{124} = 0.988$
400	$\frac{1025.5}{390} = 2.62$	$\frac{152.91}{153} = 0.99$	$\frac{132.73}{135} = 0.983$
500	$\frac{1226.95}{436} = 2.81$	$\frac{216.33}{206} = 1.05$	$\frac{143.98}{148} = 0.972$

COMPARAISON des RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS et des VALEURS PROPOSEES dans les CORRELATIONS.

A haute température, les valeurs à la pression atmosphérique et à 25 bars ont été extrapolées à partir des pressions supérieures. Au dessus de 25 bars , aucune extrapolation n'a été faite.

1 atm.

A la pression atmosphérique , il y a une bonne concordance avec les valeurs connues; la pente de la courbe représentative se situe entre celles des courbes des valeurs des corrélations de VARGAFTIK et de KESTIN; ces dernières différant de 1,6% à 380°C. Les valeurs expérimentales de VARGAFTIK et de ZIMINA (1963)

pour :	487°C	:	+= 64,7
	494°C	:	= 65,0
	523°C	:	= 69,2

sont inférieures aux valeurs de la corrélation de VARGAFTIK ; par contre les valeurs fournies par BRAIN (1969)(22) sont supérieures à celles de cette corrélation.

25 bars.

L'allure des courbes est semblable à celles des courbes relatives à la pression atmosphérique . A 500°C, la valeur trouvée est de 3 % inférieure à celle de la corrélation de VARGAFTIK ,et très proche de celle de la corrélation de KESTIN.

50 bars.

Même aspect, mais la différence avec les valeurs de la corrélation de VARGAFTIK atteint 5,1 %

100 bars.

La concordance est pratiquement réalisée avec les valeurs de la corrélation de KESTIN ; mais l'écart atteint 7,6 % avec celles de la corrélation de VARGAFTIK . On notera que de nombreux points

expérimentaux (Vargaftik , Tarzimanov) sont nettement inférieurs aux valeurs de leur corrélation .Au dessus de 100 bars, à 500°C, on quitte la région non perturbée par le voisinage du point critique. Depuis la pression atmosphérique jusqu'à 100 bars , on voit que l'écart n'a cessé de grandir entre les valeurs de la corrélation de VARGAFTIK et nos valeurs expérimentales dont le peu de dispersion nous a donné la possibilité de faire une comparaison directe avec les valeurs des corrélations . Par contre , l'accord est excellent , sinon total, avec les valeurs de la corrélation de KESTIN.

200 bars, à 500 bars.

Dans la région comprise entre 380°C et 500°C, on peut remarquer que les valeurs de la corrélation de KESTIN(valeurs extrapolées) ne sont plus du tout comparables à nos valeurs expérimentales. Dans ce domaine que VARGAFTIK exclut à juste titre de sa corrélation, les valeurs que ce dernier propose sont tirées des résultats expérimentaux d' AMIRKHANOV et ADAMOV (16) obtenus par la méthode des plaques horizontales, tout indiquée dans cette région ; compte tenu des variations extrêmement rapides de la conductivité thermique en fonction de la température et de la pression, compte tenu également de la nature de la cellule que nous avons utilisée (cylindres) nos résultats expérimentaux y donnent une bonne confirmation de ceux d' AMIRKHANOV et ADAMOV et permettent une liaison correcte avec les mesures réalisées antérieurement au laboratoire sur l'eau liquide (28).

Sans préjuger des valeurs des coefficients de conductibilité thermique pour les températures supérieures à 515°C (température maximale de nos mesures) , on voit qu'à cette température déjà , nos courbes pour les pressions 300,400,500bars passent sous les courbes correspondantes des valeurs de la corrélation de VARGAFTIK, et semblent amorcer le même effet de valeur basse que l'on a trouvé à des températures inférieures pour la pression de 100 bars .Les trois

courbes représentatives, pour chaque pression présentent des points d'intersection situés respectivement /:

vers 410°C à 300 bars ($P \# 260 \text{ kg/cm}^2$
 vers 450°C à 400 bars ($P \# 300 \text{ —}$
 vers 480°C à 500 bars ($P \# 300 \text{ —}$

Cet effet de valeur basse se manifeste donc d'autant plus tôt que la température est faible.

EN GENERAL , dans nos mesures on observe un effet de pression inférieur à celui qu'indiquent les tables internationales basées sur les valeurs proposées par les chercheurs soviétiques.

On peut se demander quelle en est la cause.

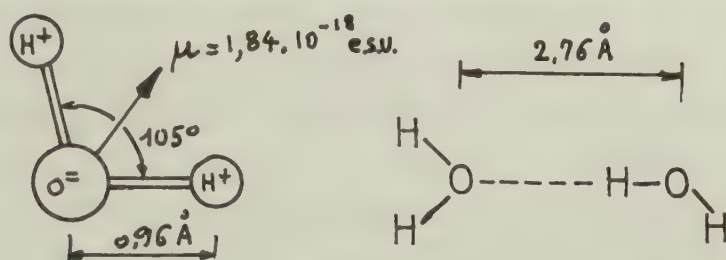
- Il est difficile d'incriminer :

- la correction des pertes par les solides, où on tient compte de la température, et qui est appuyée sur de nombreuses mesures de tarage qui concordent largement.
- la correction de radiation qui est très petite;
- la correction du saut de température à la paroi: à supposer que nous l'ayons sous estimée aux basses pressions, pour son influence dans les contacts par les solides, il n'est pas possible de l'admettre aux pressions élevées.

La cause des écarts se trouverait alors dans la différence des méthodes de mesure? Il est en effet curieux de constater que la corrélation de KESTIN qui fournit des valeurs basses s'appuie sur des mesures réalisées aussi par la méthode des cylindres coaxiaux, alors que les chercheurs soviétiques n'ont pas, à notre connaissance utilisé cette méthode aux pressions élevées.

4) APERCUS THEORIQUES.

L'eau liquide et sa vapeur présentent de nombreuses propriétés particulières : maximum de densité , hautes valeurs de chaleur spécifique et de conductivité thermique ..etc.. On a montré (32) que cet état de choses est étroitement lié à l'association de certaines molécules par des liaisons hydrogène :



la molécule d'eau (d'après Horne)(33)

Il se forme des ensembles de moindre densité , sans cesse fluctuant , avec des durées de vie de l'ordre de 10^{-10} seconde. Leur nombre croît avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température .Il semble cependant que le nombre de molécules liées reste toujours grand même au dessus du point d'ébullition. On s'est posé cette question et celle aussi de savoir quel est le degré de rotation des molécules monomères restant dans l'eau dense supercritique. Des mesures d'absorption ont été faites par ROTH et FRANCK (33) : on retrouve à haute densité des résultats identiques à ceux que l'on obtient pour l'eau liquide ; c'est seulement pour des densités inférieures à $0,1 \text{ gr/cm}^3$ que la structure de rotation est visible. Ces résultats indiquent que dans la phase dense supercritique il y a un échange continu de molécules à interactions par liaisons hydrogène et de molécules à fortes interactions dipôle-dipôle. MASON et MONCHICK (35) ont étudié cette association pour la vapeur d'eau.

Une proposition d'explication théorique de la conductivité thermique de la vapeur d'eau a été faite à la conférence de TOKYO (1968) , par BARUA et DAS GUPTA (30).

Partant de la notion d'association de molécules, BARUA et DAS GUPTA estiment raisonnable de considérer la vapeur d'eau comme un mélange de molécules monomères et dimères suivant :



La présence de réactions d'association-dissociation est cause d'un transport supplémentaire d'énergie. Les dimères se dissocient près de la partie chaude, s'associent de nouveau près de la partie froide avec libération d'énergie . Ce problème de transfert d'énergie a été traité par HIRSCHFELDER (37) et BUTLER et BROKAW(38).

Suivant STOGRYN et HIRSCHFELDER (36) BARUA et DAS GUPTA proposent donc de représenter la conductivité de la vapeur d'eau à la pression P par l'expression :

$$\lambda_p = \lambda_{mix.} + \lambda_r + \lambda_c$$

où :

$\lambda_{mix.}$ est la conductivité thermique du mélange monomères-dimères.

λ_r est la conductivité thermique due à la réaction chimique d'association.

λ_c est la conductivité thermique due aux collisions de transfert.

Les auteurs calculent ces trois valeurs partielles en se référant aux travaux déjà cités (35,36,37,38).

$\lambda_{mix.}$ est calculé (39) à partir du modèle LENNARD-JONES (12-6) car à grande distance les forces dues aux dipôles n'ont guère d'influence dans les propriétés de transport (35); on utilise pour les forces constantes dans ce modèle les valeurs expérimentales de λ_0 en appliquant la correction d' EUCKEN .

λ_0 est la conduction thermique à la pression zéro.

On obtient ainsi :

$$\sigma = 2,854 \text{ A} \quad \frac{\epsilon}{k} = 1.042^\circ\text{K}$$

Les chaleurs spécifiques des monomères et des dimères sont prises dans les tables ou calculées d'après STOGRYN et HIRSCHFELDER.

$-\lambda_r$ est calculé d'après les mêmes auteurs.

$$\lambda_r = (n R D_{12} / V) (H / RT)^2_{x2} + \dots$$

où :

n est le nombre de molécules.

V est le volume.

D_{12} le coefficient de diffusion entre monomères et dimères.

H est la chaleur de réaction (36)

x_2 est la fraction molaire des dimères.

Si les pressions ne sont pas trop élevées, d'après (36) :

$$-\lambda_c = (23/40) B(T) + T \frac{dB(T)}{dT} \lambda^{\text{mon}} (/ V) + f()$$

$\lambda^{\text{mon.}}$ est la conduction thermique de H_2O considéré comme monatomique.

$B(T)$ est le deuxième coefficient du viriel.

A partir de ces valeurs calculées, le but de BARUA et DAS GUPTA est de montrer que la conduction thermique dépend de la densité ; et pour comparer leurs calculs avec l'expérience, c'est-à-dire avec l'expression utilisée par KESTIN et VARGAFTIK, soit :

$$\lambda_{\text{exp.}} = \lambda_0 + a\rho + b\rho^2$$

ils écrivent en fonction de ρ l'expression :

$$\lambda_p = \lambda_{mix.} + \lambda_r + \lambda_c$$

soit :

$$\lambda_c = \alpha \rho + f(\rho)^2 \quad \alpha = \text{constante}$$

$$\lambda_{mix} + \lambda_r = \lambda_0 + \beta \rho + \gamma \rho^2 \quad \left\{ \begin{matrix} \beta \\ \gamma \end{matrix} \right\} = \text{constantes.}$$

d'où :

$$\lambda_{calc} = \lambda_0 + (\alpha + \beta)\rho + F(\rho^2)$$

Comme les $F(\rho^2)$ ne peuvent être évalués de façon sûre, ils isolent les termes en ρ ; soit :

$$\begin{aligned} (\alpha + \beta)\rho &= \lambda_{calc} - \lambda_0 - F(\rho^2) \\ \alpha \rho &= \lambda_{exp.} - \lambda_0 - G(\rho^2) \end{aligned}$$

et donnent dans le tableau ci-après la comparaison entre leurs coefficients calculés et les coefficients expérimentaux.

Les coefficients calculés sont notés : $a(T)_{calc.}$

Les coefficients de la corrélation

de KESTIN sont notés : $a(T)_K$ et $a(T)_V$.

Il s'agit des coefficients proposés par KESTIN à partir des mesures de KEYES, d'une part, et de celles de VARGAFTIK, d'autre part.

$T^\circ K$	$a(T)_{calc.}$	$a(T)_K$	$a(T)_V$	$\hat{a}(T)_K$	$\hat{a}(T)_V$
469.15	0.434	0.143		0.485	
522.4	0.324	0.153		0.231	
572.65	0.264	0.163		0.216	
622.35	0.226	0.172		0.195	
723.2	0.193		0.228		0.998
783.2	0.174		0.259		1.059
823.2	0.168		0.276		1.901
833.2	0.165		0.280		1.941

La figure 24 donne les courbes correspondantes.

Il y a donc contradiction entre le calcul et l'expérience : tandis que les coefficients $a(T)_{\text{calc.}}$ croissent avec la température les coefficients $a(T)_K$ et $a(T)_V$ à base expérimentale décroissent.

Pour expliquer la différence entre les valeurs théoriques et les valeurs des coefficients "a" proposées par KESTIN, BARUA et DAS GUPTA ont recalculé leurs valeurs en utilisant le coefficient b fourni directement par les valeurs expérimentales de λ aux basses pressions.

Le résultat de ces calculs a donné les valeurs $a'(T)_K$ et $a'(T)_V$.

Leurs variations sont indiquées sur la figure 24. Le coefficient $a'(T)_K$ décroît suivant la température conformément au calcul théorique, tandis que le coefficient $a'(T)_V$ de valeur beaucoup plus élevée continue à croître. BARUA et DAS GUPTA attribuent cette différence à des erreurs expérimentales.

On a représenté également sur la figure 24 la courbe de variation du coefficient "a" calculé à partir de nos mesures expérimentales ; cette courbe est notée $a(T)_{\text{LHP}}$. On peut remarquer qu'elle a sensiblement l'allure des courbes $a(T)_{\text{calc.}}$ et $a'(T)_K$.

Les courbes de variation, en fonction de la température, des coefficients "b" correspondants, de la formule de corrélation

$$\lambda = \lambda_0 + a\rho + b\rho^2$$

sont données sur la figure 27.

5) MESURES dans la REGION du POINT CRITIQUE.

Aux alentours du point critique de nombreuses propriétés physiques présentent un comportement particulier : c'est ainsi que

la compressibilité $\kappa_T = \rho^{-1} (\partial \rho / \partial p)_T$

et le coefficient de dilatation $\alpha_p = -\rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p$

tendent vers l'infini. Les chaleurs spécifiques divergent aussi,

et on a : $C_p = C_v + TV (\partial \rho / \partial T)_V^2 \kappa_T$

Il ne semble pas qu'il y ait de grandes variations de viscosité; on a obtenu par contre des valeurs élevées pour la conductivité thermique. A cause de cette dissemblance entre ces deux propriétés de transport, on a beaucoup discuté de la réalité de cette augmentation de conductivité thermique dans la région critique. Certains la nient et attribuent à d'autres causes cet effet apparent: à la convection ou à la coexistence de phases liquide et gazeuse, due à la présence d'un gradient de température dans la couche de fluide.

On a vu d'autre part que l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale: la densité est très sensible à la moindre variation de température ou de pression; l'existence d'un gradient de température rend certaine la présence de densités locales différentes, et il est difficile de définir leur valeur moyenne et donc de faire des mesures stables et continues le long d'un isotherme. De plus la grandeur des variations de densité rend importante l'influence de la pesanteur.

La méthode des plaques parallèles est donc tout à fait indiquée dans ce domaine: elle minimise les effets de convection et de différence de densité due à la pesanteur; en effet, le gradient de température a la même direction que la verticale, suivant laquelle se trouve également l'épaisseur minimale de fluide.

AMIRKhanov et ADAMOV (16) ont signalé une forte augmentation de

conductivité thermique dans la région supercritique, qui ne se ferait plus sentir qu'à partir de pressions atteignant 800 à 1000 bars. Ils ont utilisé une cellule à plaques parallèles.

Notre cellule n'est pas de ce type, mais son espace de mesure a été choisi très petit justement pour éviter les effets de convection : il nous a paru intéressant de connaître sa réponse dans la région critique.

Nous y avons constaté l'augmentation annoncée de la conductivité thermique. Pour les températures $392^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ et $383^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, encore loin de la température critique, nous avons pu établir des isothermes obtenues par de légères modifications de pressions de l'ordre de 0,2 bars.

Comme on peut le voir sur la figure 25 l'isotherme 392°C présente une augmentation déjà appréciable de conductivité thermique : à la densité critique on atteint la valeur $\lambda = 330.10^{-3} \text{ w/m.}^{\circ}\text{C}$

A 383°C , dans les mêmes conditions, on voit apparaître un maximum très prononcé, avec une valeur de $\lambda = 407.10^{-3} \text{ w/m.}^{\circ}\text{C}$

Pour les températures plus proches du point critique, l'augmentation plus rapide de conductivité a modifié les températures du fluide aux points de mesure successifs de sorte qu'il est difficile de tracer les isothermes. Les valeurs obtenues atteignent alors : $\lambda = 830.10^{-3} \text{ w/m.}^{\circ}\text{C}$ pour des densités proches de la densité critique.

Afin d'évaluer la possibilité d'une transmission par convection au maximum de l'isotherme 383°C , nous avons calculé le nombre de Rayleigh pour ce point.

On admet qu'on peut considérer comme négligeable la convection si : $R_a < 1000$ avec : $R_a = \frac{g \beta \rho^2 c_p d^3 \Delta t}{\eta \lambda}$

Le calcul donne une valeur de l'ordre de 700, ce qui permet donc d'attribuer à la conductivité thermique l'augmentation mesurée :

déjà très sensible : on passe du simple au double. On peut en effet estimer la valeur de cette augmentation, à partir de l'isotherme 500°C. Cette isotherme est peu perturbée en raison de la différence très grande de température qui la sépare de la température critique. Par contre les isothermes tracées à 475°C et 425°C sont encore nettement inversées à la suite des isothermes 392°C et 383°C; en l'absence de perturbation critique les isothermes seraient sensiblement ^{parallèles} et auraient une pente identique et ne seraient pas inversées. La différence de conductivité pour une différence de température de : $515^{\circ}\text{C} - 390^{\circ}\text{C} = 125^{\circ}\text{C}$ peut se déduire de l'isobare à la pression atmosphérique et serait de l'ordre de : $\Delta\lambda = 15 \cdot 10^{-3} \text{ w/m}^{\circ}\text{C}$. Vers 380°C la valeur probable non perturbée serait à la densité critique, approximativement : $\lambda = 210 \cdot 10^{-3} \text{ w/m}^{\circ}\text{C}$. A 383°C , où : $\lambda = 407 \cdot 10^{-3} \text{ w/m}^{\circ}\text{C}$ la conductivité thermique a donc sensiblement doublé.

On a proposé (50) comme valeur de la divergence de la conductivité thermique à la densité critique , l'expression :

$$(\text{T} - \text{T}_c)^{-\frac{2}{3}}$$

A titre indicatif , nous avons calculé à partir des valeurs obtenues à 392°C et 383°C , l'ordre de grandeur des valeurs de conductivité thermique auxquelles on peut s'attendre, d'après cette formule, en se rapprochant de la température critique .

On obtient ainsi :

T°C	$(\text{T} - \text{T}_c)^{-\frac{2}{3}}$	$\lambda_{\text{non pert.}} + \Delta\lambda = \lambda$
392.15	0.145	210 + 120 = 330
383.15	0.230 ($\Delta\lambda_{\text{exp}} = 77$)	210 + 197 = 407 } exp.
	($\Delta\lambda_{\text{cal}} = 333$)	
376.15	0.630	210 + 530 = 740
	($\Delta\lambda_{\text{cal}} = 330$)	
375.15	1	210 + 860 = 1070
	($\Delta\lambda_{\text{cal}} = 490$)	
374.65	1.58	210 + 1350 = 1560 } calc.
374.15	∞	∞

Les valeurs maximales , de l'ordre de grandeur de $\lambda = 850 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ que nous avons obtenues vers $376^{\circ}\text{C}, 375^{\circ}\text{C}$ concrdent donc avec l'ordre de grandeur des valeurs calculées . Mais l'introduction d'un gradient de température ne permet pas facilement l'étude précise de la conductivité thermique dans cette région . D 'autres méthodes , telles que des méthodes optiques qui ne perturbent pas le milieu étudié sont alors préférables (50, p51).

CONCLUSION

Nos mesures fournissent des résultats dans un domaine discuté pour lequel aucune mesure n'avait été faite , à notre connaissance, par la méthode des cylindres coaxiaux et dans lequel la série des valeurs basses n'était représentée que sous forme de valeurs extrapolées à partir de résultats qui avaient été obtenus pour des températures inférieures à 380°C. Les valeurs que nous proposons viennent nettement en confirmation de la série des valeurs basses.

On peut faire les remarques suivantes:

1° - Les valeurs de la corrélation proposée par VARGAFTIK (valeurs hautes) proviennent de mesures nombreuses et d'origine variée, mais qui sont dispersées; et les valeurs de la corrélation ne sont que la moyenne de ces mesures dont certaines sont très proches des nôtres.

2° - La proposition théorique de BARUA et DAS GUPTA est sans doute insuffisante et on ne peut en tenir compte quantitativement.

3° - L'utilisation des cylindres coaxiaux semble correspondre à des résultats de valeurs basses, tandis que la méthode du fil chaud fournit dans le cas des paramètres élevés (pressions, températures) des valeurs hautes.

D'autres mesures seraient nécessaires pour établir définitivement les défauts de chacune de ces méthodes. Mais nos résultats actuels, ainsi que les résultats d'autres chercheurs du laboratoire poussent à indiquer une nette préférence en faveur de la méthode des cylindres coaxiaux, et notamment sous la forme où nous l'utilisons.

Cependant, compte tenu de la possibilité toujours présente que des

corrections inconnues puissent intervenir, il serait souhaitable du point de vue de l'adoption définitive des valeurs présentées par l'Organisation Internationale sur les Propriétés de la Vapeur d'Eau (I.O.P.S.) , que des mesures d'un autre auteur viennent s'ajouter aux nôtres et qu'elles soient faites de préférence avec un appareillage différent.

TABLE 1

Coefficients de conductibilité thermique de la vapeur d'eau. (exp.)

$P \times 10^{-5}$ Nm^{-2}	ρ Kg m^{-3}	T $^{\circ}\text{C}$	ΔT $^{\circ}\text{C}$	$\lambda \times 10^3$ $\text{Wm}^{-1}\text{C}^{-1}$
1	0.58	104.2	2.70	25.4
1	0.57	108.0	2.07	25.9
1	0.55	121.0	2.09	26.5
1	0.52	144.9	2.92	28.1
5	2.60	160.4	2.26	31.7
1	0.49	172.7	1.76	30.6
5	2.50	172.8	1.70	31.8
1	0.48	179.7	2.33	31.7
1	0.48	178.3	1.70	31.3
5	2.45	178.7	1.66	32.0
10	5.13	179.8	1.17	36.7
10	5.08	183.1	2.55	35.6
10	5.12	180.2	2.60	35.7
1	0.45	205.5	2.68	33.8
1	0.45	202.8	1.48	33.0
10	4.70	205.4	2.55	35.8
10	4.80	202.2	1.39	35.4
1	0.43	228.9	1.67	35.7
5	2.20	228.9	1.64	36.3
25	12.0	228.7	1.39	43.5
1	0.43	230.6	2.47	36.2
10	4.40	230.8	2.35	38.0
25	12.0	230.1	2.09	43.4
25	11.3	255.8	2.19	44.1
25	11.2	257.8	2.19	44.0
25	11.0	265.0	1.20	43.9
50	25.1	265.8	1.31	55.5
50	25.1	265.9	1.31	55.3
50	26.1	265.1	0.90	54.4
1	0.40	266.5	1.79	39.7
1	0.40	268.5	2.54	40.0
5	2.00	266.3	1.77	40.1

TABLE 2

Coefficients de conductibilité thermique de la vapeur d'eau (exp.)

$P \times 10^{-5}$ $N m^{-2}$	ρ $Kg m^{-3}$	T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	$\lambda \times 10^3$ $W m^{-1} ^{\circ}C^{-1}$
10	4.00	268.2	2.48	40.4
25	10.0	268.0	2.32	43.6
50	24.0	268.2	1.90	54.1
1	0.3	283.3	1.87	40.5
50	23.4	282.5	1.50	51.8
64	32.6	282.4	1.30	60.4
65	33.3	282.4	1.28	61.3
66	34.0	282.3	1.26	62.4
1	0.38	291.4	2.39	41.9
10	3.94	291.2	2.34	42.7
25	10.3	291.2	2.24	44.8
50	22.7	291.0	1.96	51.8
75	37.8	293.2	2.20	66.9
75	37.5	297.6	5.64	65.6
75	37.7	295.1	3.34	65.2
75	37.7	294.3	2.90	65.4
75	37.8	292.8	2.11	65.8
1	0.3	318.5	1.64	43.9
25	9.7	318.4	1.54	47.0
50	21.0	318.1	1.41	51.6
75	34.0	317.9	1.23	59.9
100	52.0	318.8	1.58	75.9
1	0.34	356.8	2.26	49.0
50	19.0	357.6	2.08	53.9
75	30.0	358.1	2.33	58.3
100	43.0	357.4	1.74	65.4
150	79.7	359.3	2.07	93.2
175	111.	361.4	2.27	124.0
1	0.33	372.9	2.61	50.7
25	8.7	372.4	2.52	51.7
50	18.0	372.7	2.42	55.2
100	41.0	372.6	2.08	65.1
150	72.0	374.2	2.36	85.2
200	126.	377.4	2.50	134.1

TABLE 3

Coefficients de conductibilité thermique de la vapeur d'eau.(exp.)

$P \times 10^{-5}$ $N m^{-2}$	ρ $Kg m^{-3}$	T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	$\lambda \times 10^3$ $W m^{-1} ^{\circ}C^{-1}$
300	526.	380.4	1.38	409.1
400	589.	380.5	1.27	449.1
500	626.	380.4	1.21	473.6
1	0.32	406.2	1.58	54.4
25	8.20	406.0	1.53	56.4
50	17.0	406.4	1.49	57.9
100	37.0	406.4	1.34	64.7
200	99.1	401.0	1.38	104.3
300	218.	416.2	2.37	202.9
400	442.	415.9	1.57	352.7
500	535.	413.4	1.37	407.7
1	0.30	444.5	1.92	59.1
25	7.70	444.1	1.88	60.5
25	7.80	434.0	1.36	59.8
50	16.0	443.6	1.84	61.6
75	25.0	445.9	2.35	65.2
100	34.0	445.2	2.27	67.4
125	44.0	445.7	2.18	70.5
150	55.0	445.5	2.04	75.3
200	82.0	439.4	2.39	89.7
300	162.	439.2	1.52	145.1
300	156.	443.5	3.13	141.0
400	299.	442.7	1.80	252.1
500	427.	443.1	1.89	335.7
500	424.	443.7	1.90	333.9
1	0.29	475.1	1.61	63.1
1	0.29	475.7	2.15	63.1
25	7.4	475.0	1.58	64.6
50	15.2	474.8	2.05	65.9
75	23.2	476.2	2.04	67.4
100	32.1	471.4	1.96	69.4
125	40.8	477.5	2.13	72.7
150	50.5	477.3	2.33	76.5
200	71.9	477.5	1.82	86.0

TABLE 4

Coefficients de conductibilité thermique de la vapeur d'eau.(exp.)

$P \times 10^{-5}$ $N \ m^{-2}$	ρ $Kg \ m^{-3}$	T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	$\lambda \times 10^3$ $W \ m^{-1}^{\circ}C^{-1}$
300	126.9	476.9	1.56	117.1
400	201.7	479.9	1.91	169.4
500	300.5	480.3	1.72	238.8
1	0.27	511.3	2.14	67.9
50	14.3	510.8	2.25	69.6
100	30.4	511.2	1.98	73.3
199.6	65.7	511.6	2.19	85.7
300	110.1	512.3	2.11	107.6
398	164.8	513.5	2.13	140.9
500	233.3	515.0	2.14	185.8

Table 5

Coefficients de conductibilité thermique de la vapeur d'eau
(valeurs lissées)

$P \cdot 10^{-5}$ Nm^{-2} $T^{\circ}C$		1	25	50	100	200	300	400	500
100	λ ρ	25 0.589							
125	λ ρ	26.9 0.549							
150	λ ρ	28.8 0.516							
175	λ ρ	30.9 0.486							
200	λ ρ	33.1 0.460							
225	λ ρ	35.1 0.436	43.6 12.45						
250	λ ρ	37.8 0.415	43.3 11.4						
275	λ ρ	40.2 0.396	44.1 10.7						
300	λ ρ	42.6 0.379	45.6 10.1						
325	λ ρ	45.3 0.363	47.7 9.6	51.9 20.5	72.5 50.3				
350	λ ρ	48.0 0.348	50.3 9.1	53.2 19.2	66.5 44.5				
375	λ ρ	50.9 0.334	53.0 8.7	55.2 18.2	64.6 40.6	140 131.9	430 554	458 606	485 638.9
400	λ ρ	53.8 0.322	55.7 8.3	57.4 17.2	64.6 37.7	104.3 100	300 353	403 520	437 574
425	λ ρ	56.8 0.310	58.6 8.0	59.8 16.5	65.8 35.9	92.8 86.9	172 190.8	315 389.1	382 496.3
450	λ ρ	60.0 0.299	61.6 7.7	62.6 15.7	67.5 33.5	88.0 78.6	133 148	232 270	314 401
475	λ ρ	63.0 0.289	64.5 7.4	65.5 15.1	69.5 31.9	86.0 72.4	118 128.2	178 210	249 315.4
500	λ ρ	66.2 0.280	67.5 7.1	68.5 14.6	72.0 30.4	85.7 67.6	110 115	146 177	204 256
525	λ ρ	69.5 0.271	69.9	71.4 14.0	74.5 29.2	86.3 63.8	107 105.8	137 157.5	178 220.7

TABLE 6

Coefficients de conductibilité thermique de l'azote (valeurs mesurées)

	P 10 ⁻⁵ N m ⁻²	T °C	λ x 10 ³ W m ⁻¹ °C ⁻¹
λ _{mes} = λ _{réf.} + λ _{parr.}	10	22.4	32.5
	25	22.1	32.8
	50	21.8	34.4
	100	21.2	37.7
	1	154.7	39.7
	25	153.3	41.1
	50	152.7	41.9
	100	153.3	43.9
	190.5	153.1	47.3
	1	295.2	48.2
	25	296.3	49.6
	50	296.1	50.2
	100	295.8	51.5
	187	295.6	53.7
	1	456.2	55.2
25	456.05	58.0	
50	456.0	58.7	
100	455.9	59.8	
153.5	455.8	60.8	
Valeurs mesurées.			
Valeurs de référence à 1 atm.	1	0	24.5
		100	30.8
		200	37.0
		300	43.3
		400	49.0
		450	51.5
		500	54.0

TABLE 7

Coefficients de conductibilité thermique de l'argon (valeurs mesurées)

[illegible]

TABLE 8

Coefficients de conductibilité thermique de l'hélium (valeurs mesurées)

	$P \times 10^{-5}$ $N m^{-2}$	T °C	$\lambda \times 10^3$ $W m^{-1} °C^{-1}$
$\lambda_m = \lambda_{réf} + \lambda_{parv.}$		21.9	166.9
		26.4	169.2
		156.1	212.8
		234.3	236.2
Valeurs mesurées	100	297.2	254.6
		373.7	276.5
		458.8	299.0
		457.9	299.2
		481.5	309.1
Valeurs de référence	100	0	149
		100	182
		200	214
		300	245.4
		400	276.2
		500	305

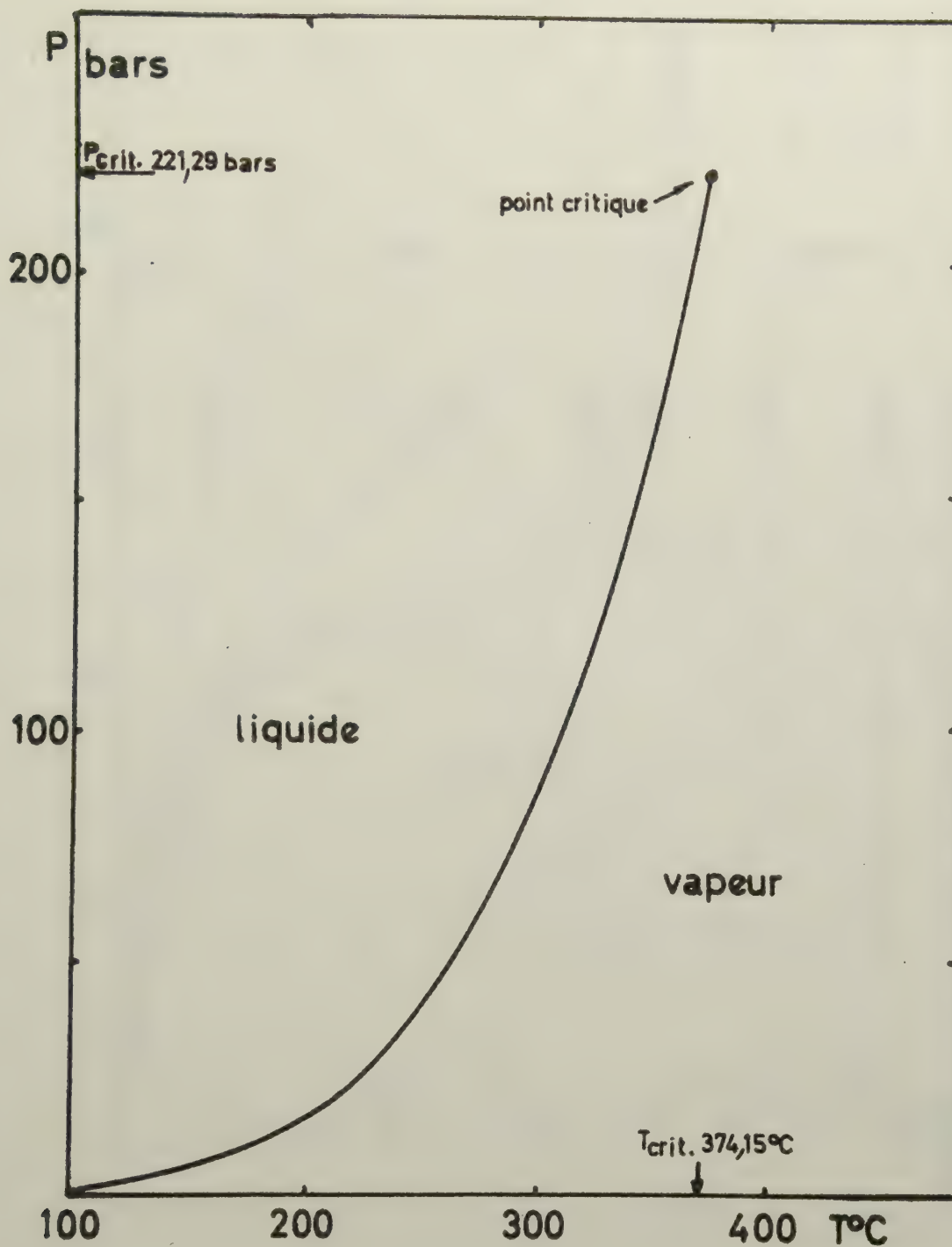


FIGURE 1 : Pression de saturation de l'eau en fonction de la température.

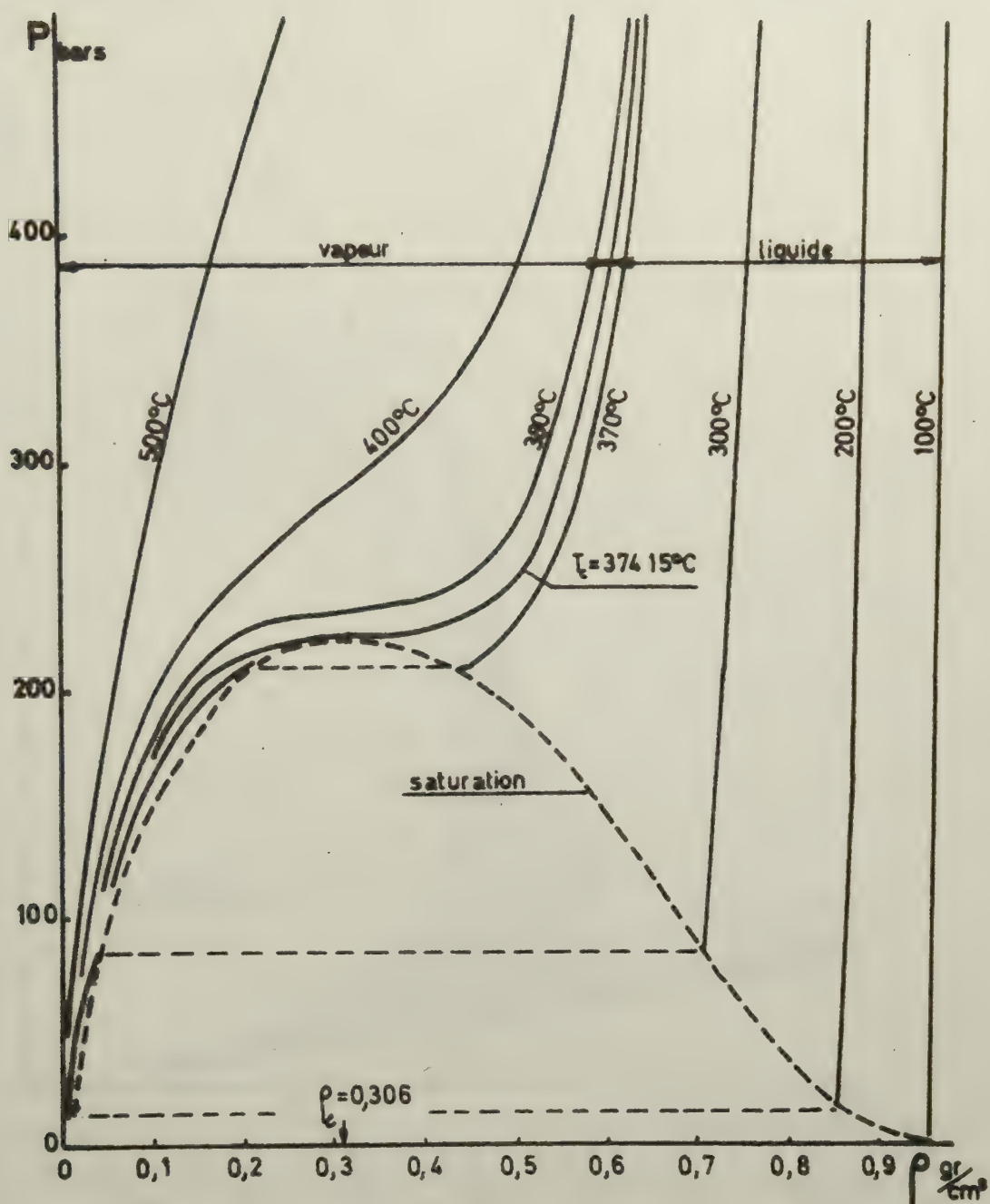


FIGURE 2 : Variation de la pression de l'eau en fonction de la densité à température constante.

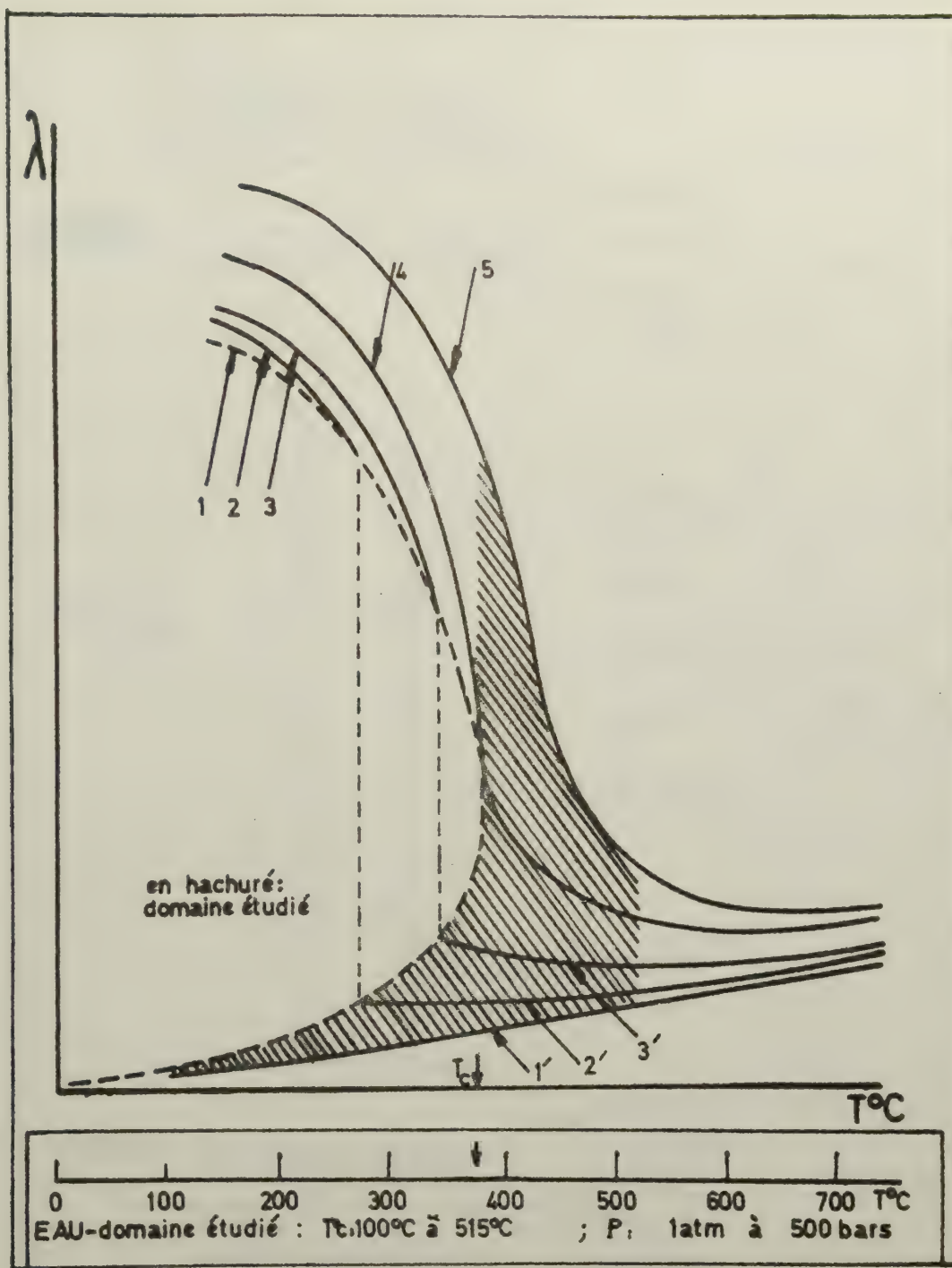


FIGURE 3₍₁₎ : Variation de la conductivité thermique d'un fluide en fonction de la température. Allure générale des isobares. Application à l'eau et indication du domaine étudié.

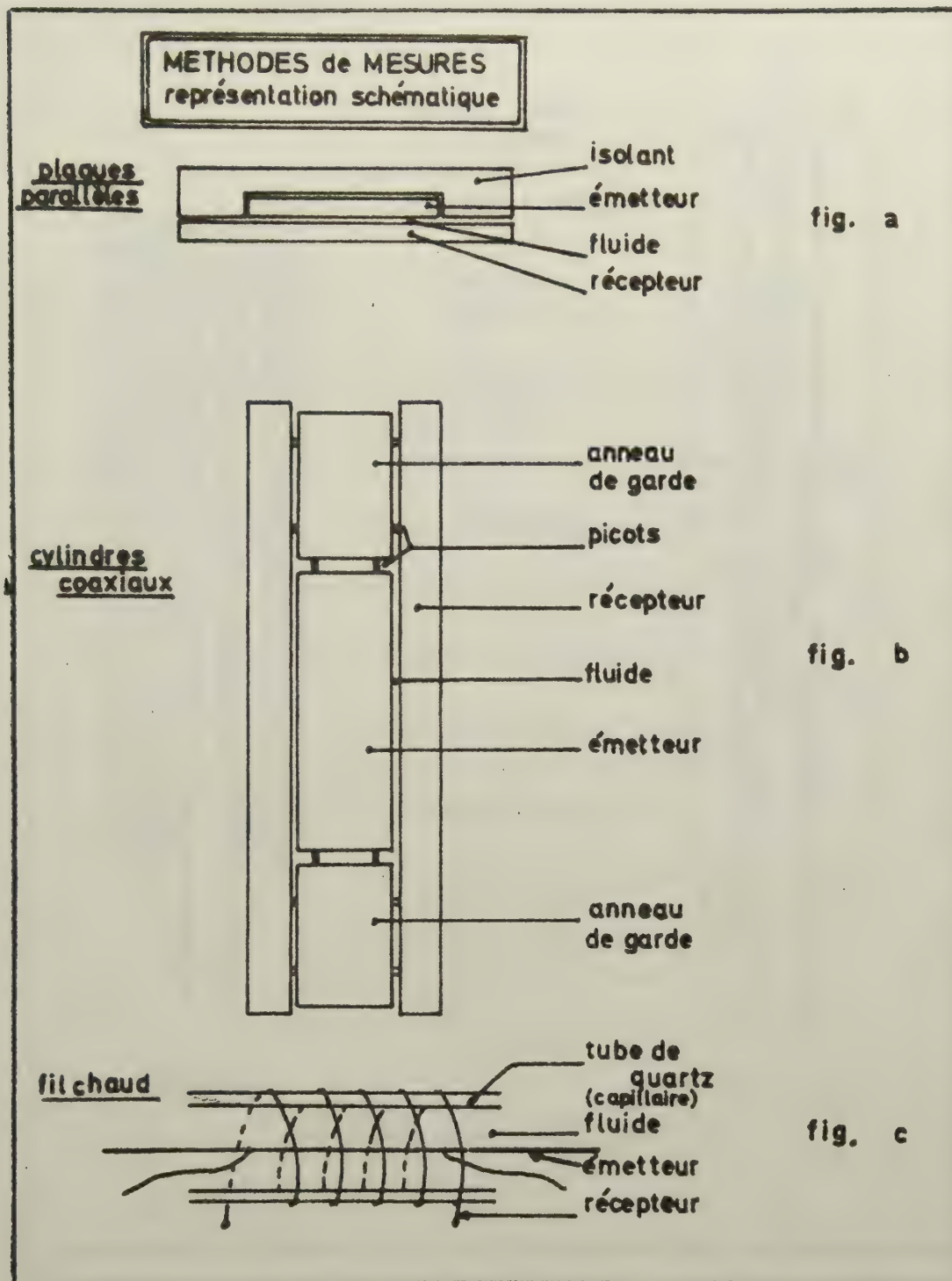


FIGURE 4.

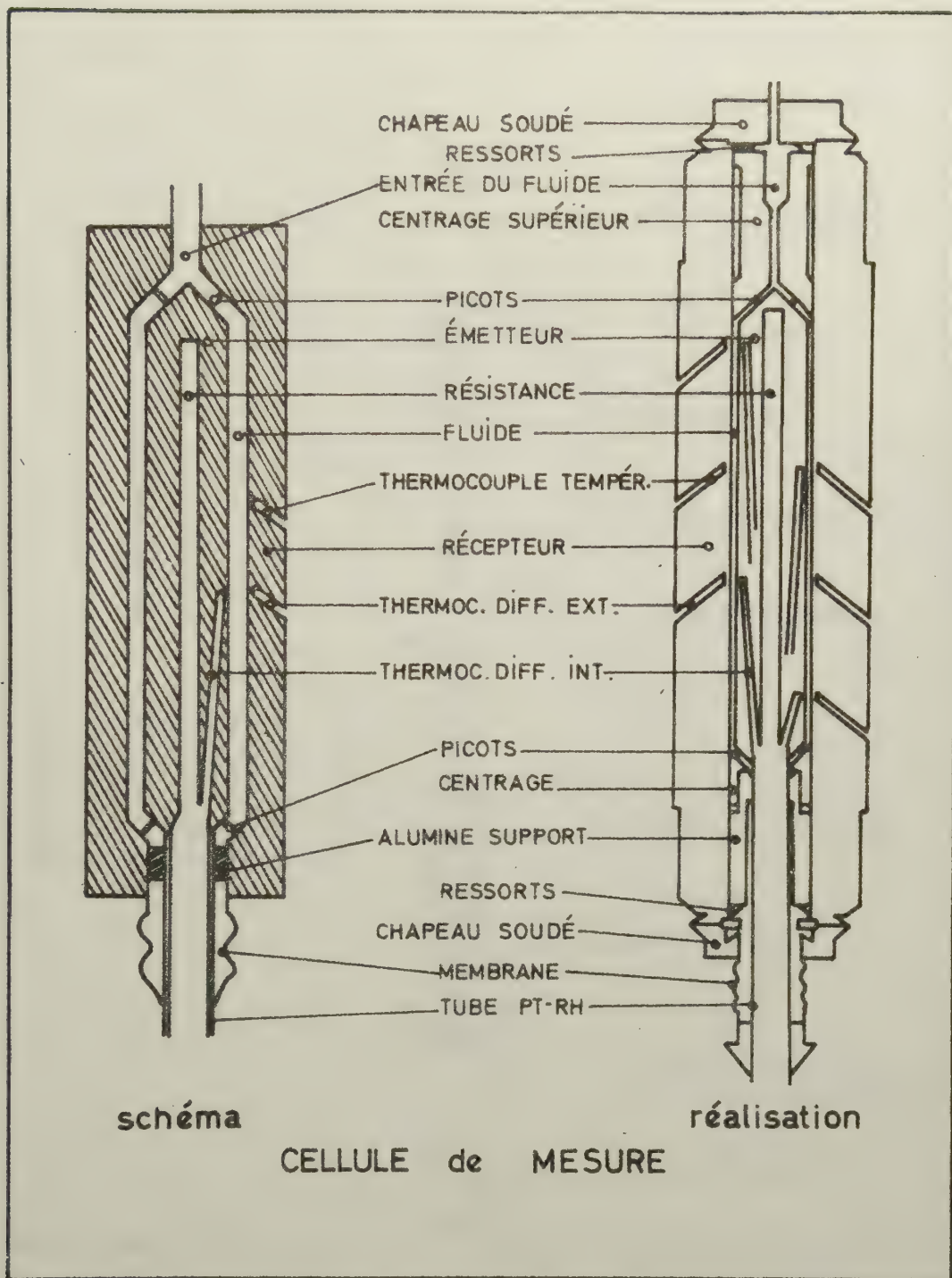


FIGURE 5.

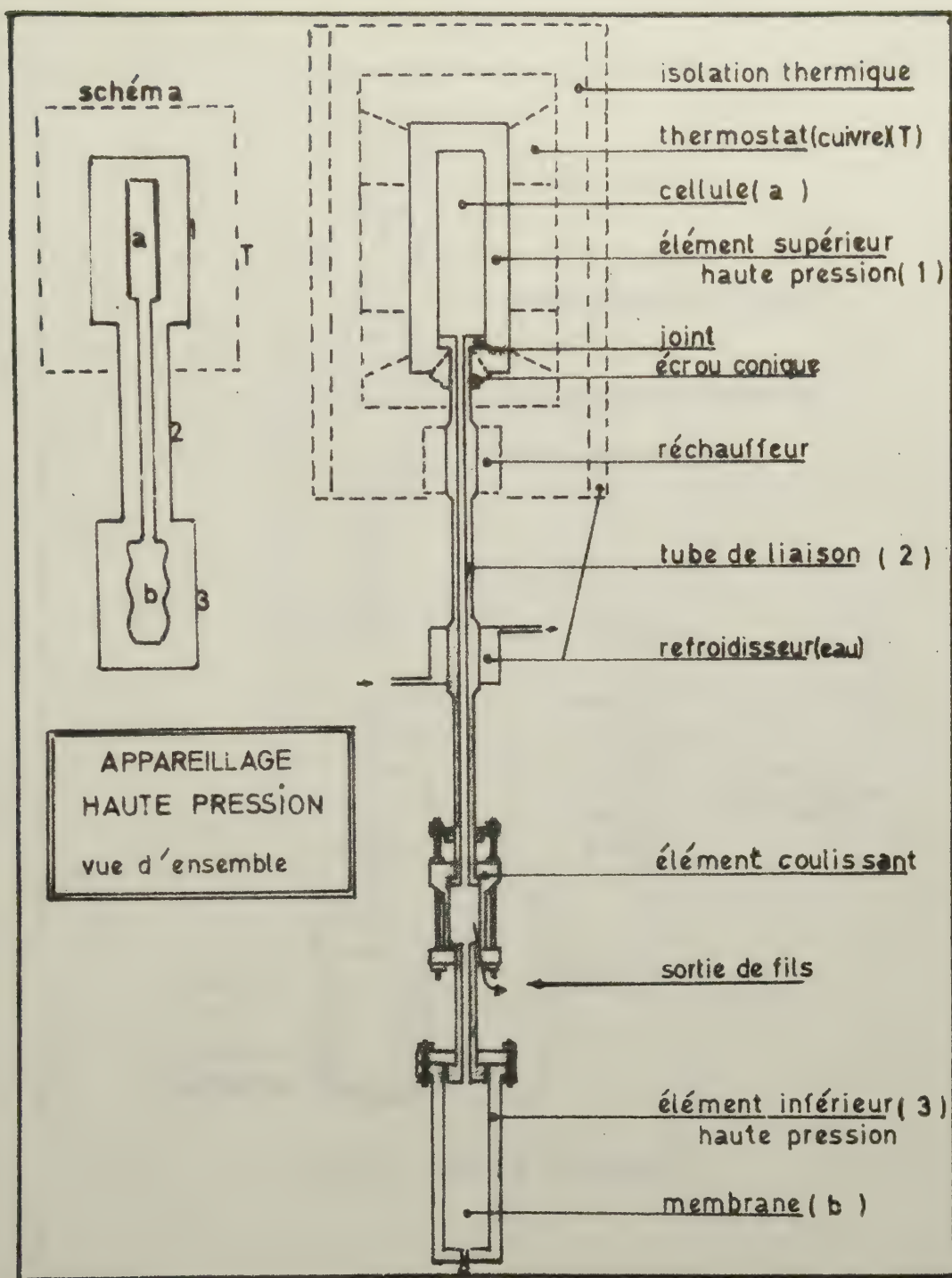


FIGURE 6.

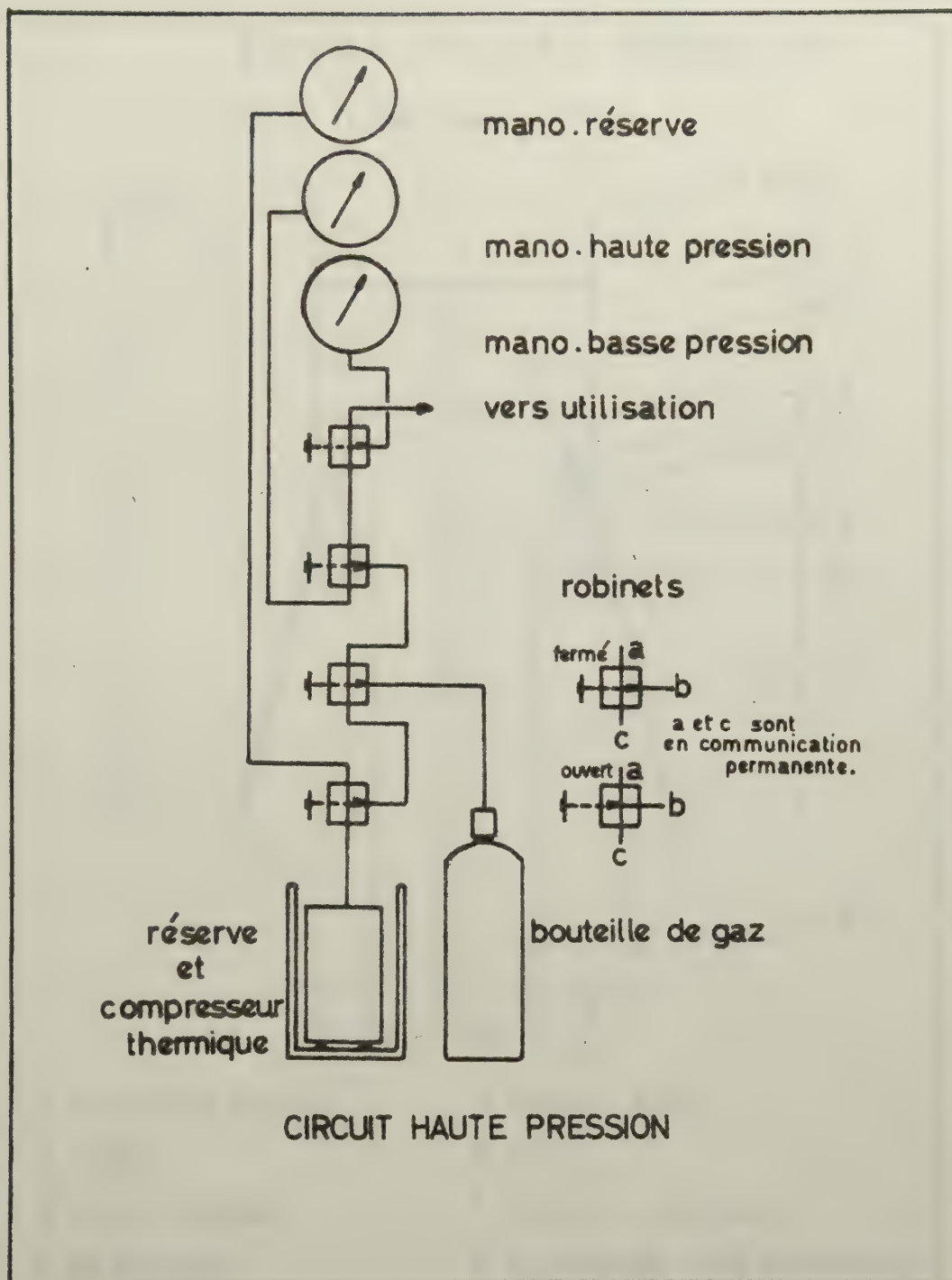


FIGURE 7.

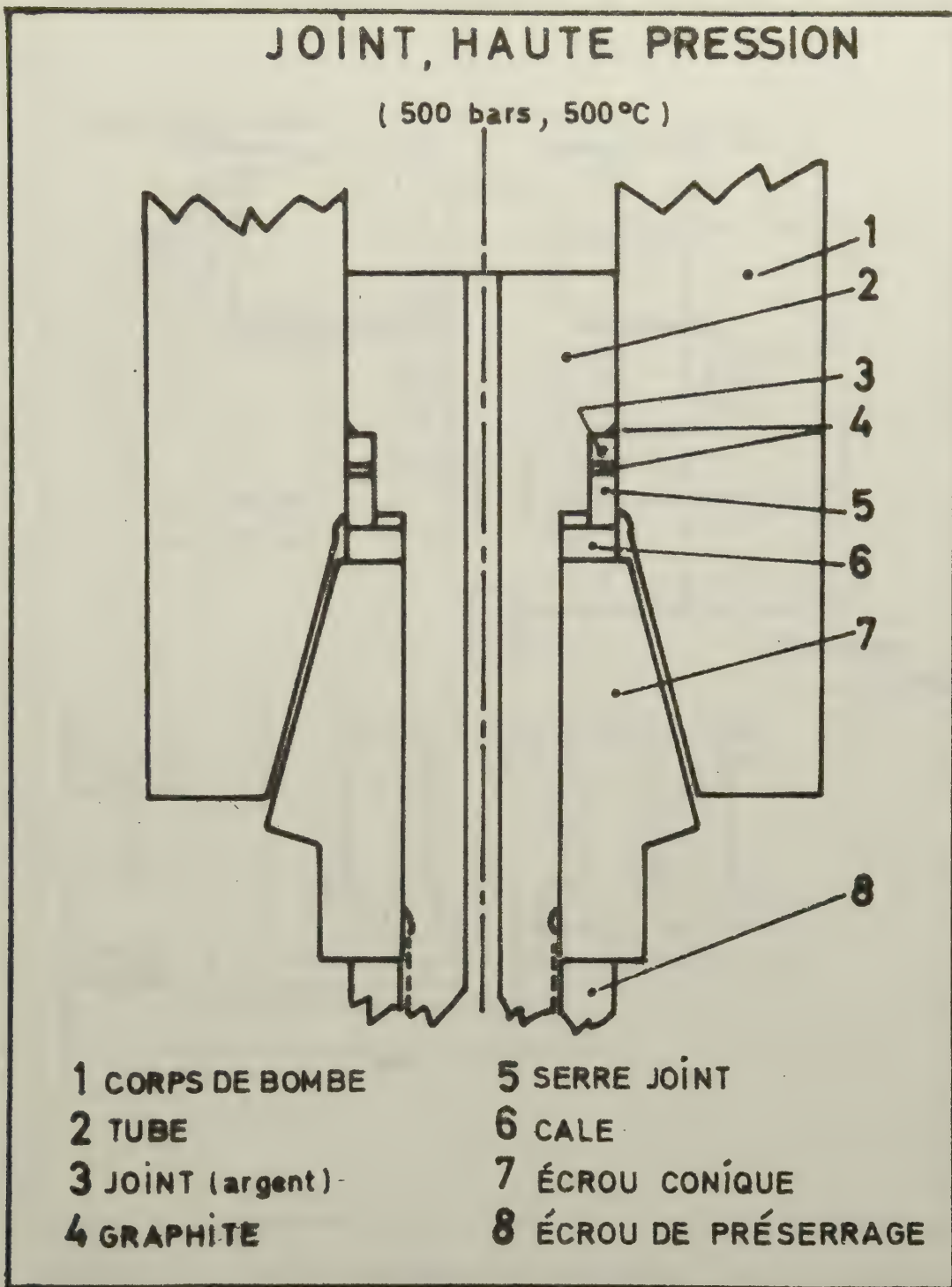


FIGURE 8.

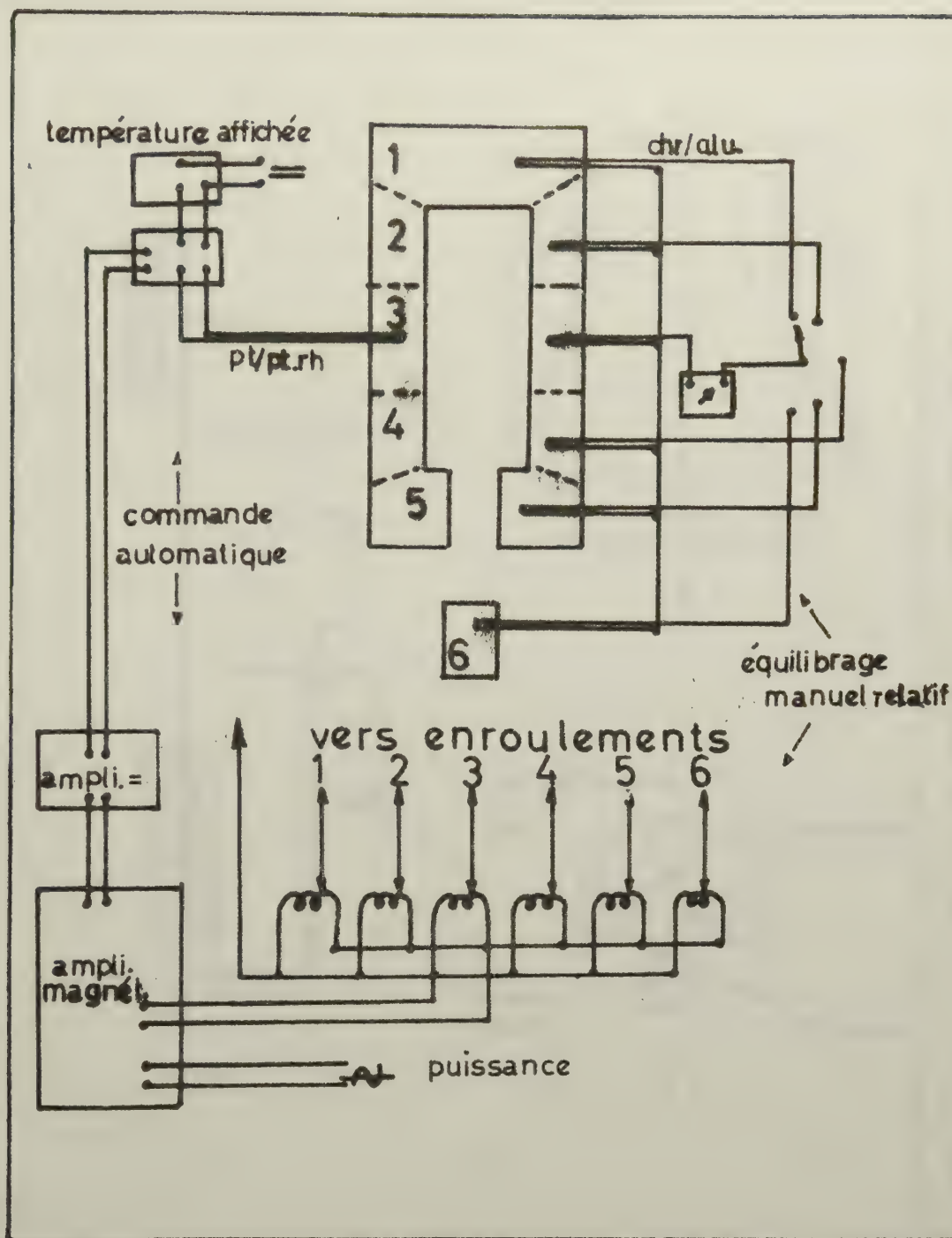


FIGURE 9 : Vue d'ensemble schématique du thermostat et de son dispositif de régulation.

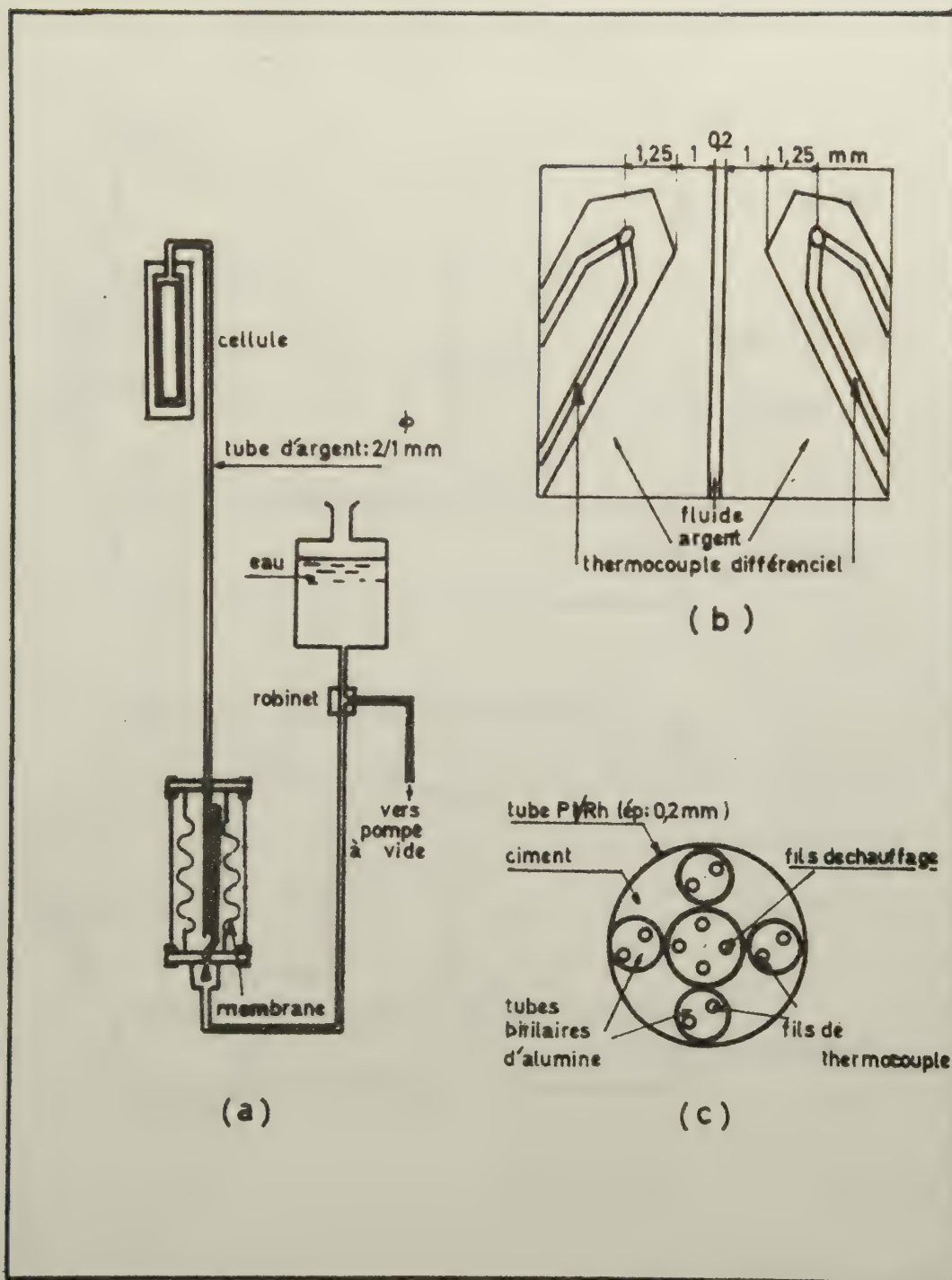


FIGURE 10 : a) Dispositif de remplissage en eau de la cellule.
 b) Représentation, à l'échelle, des thermocouples mesurant la différence de température.
 c) Coupe du cylindre d'amenée des fils de mesure.

PERTES PAR LES SOLIDES

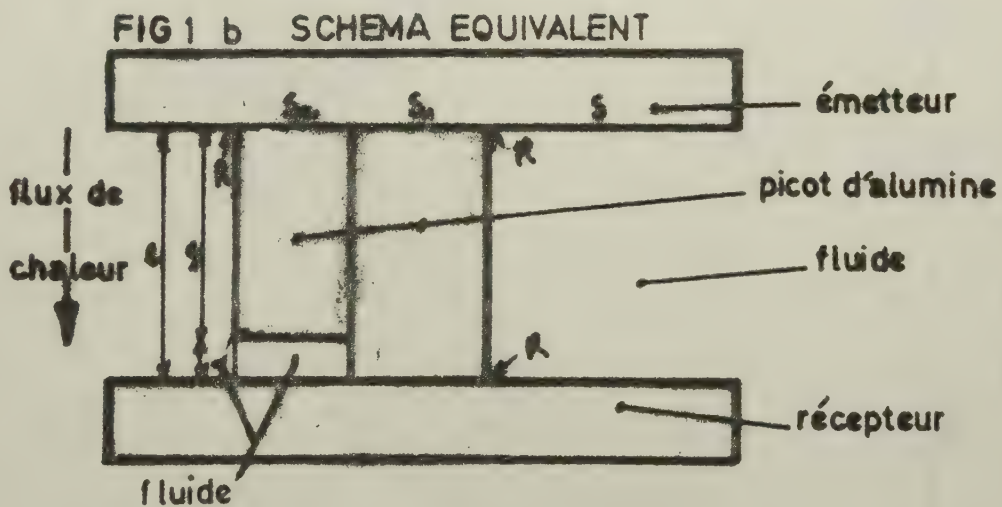
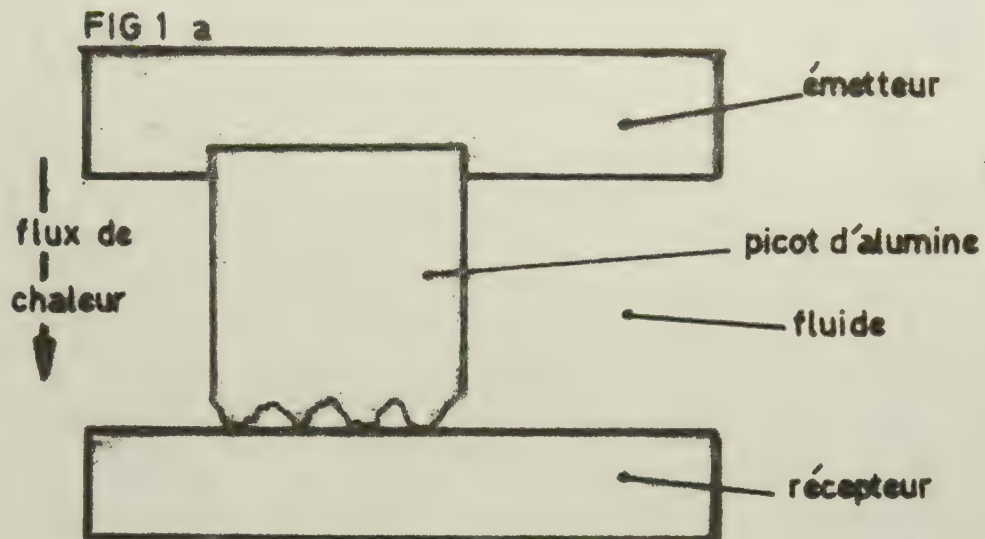


FIGURE 11 : Représentation schématique des contacts solides entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur.

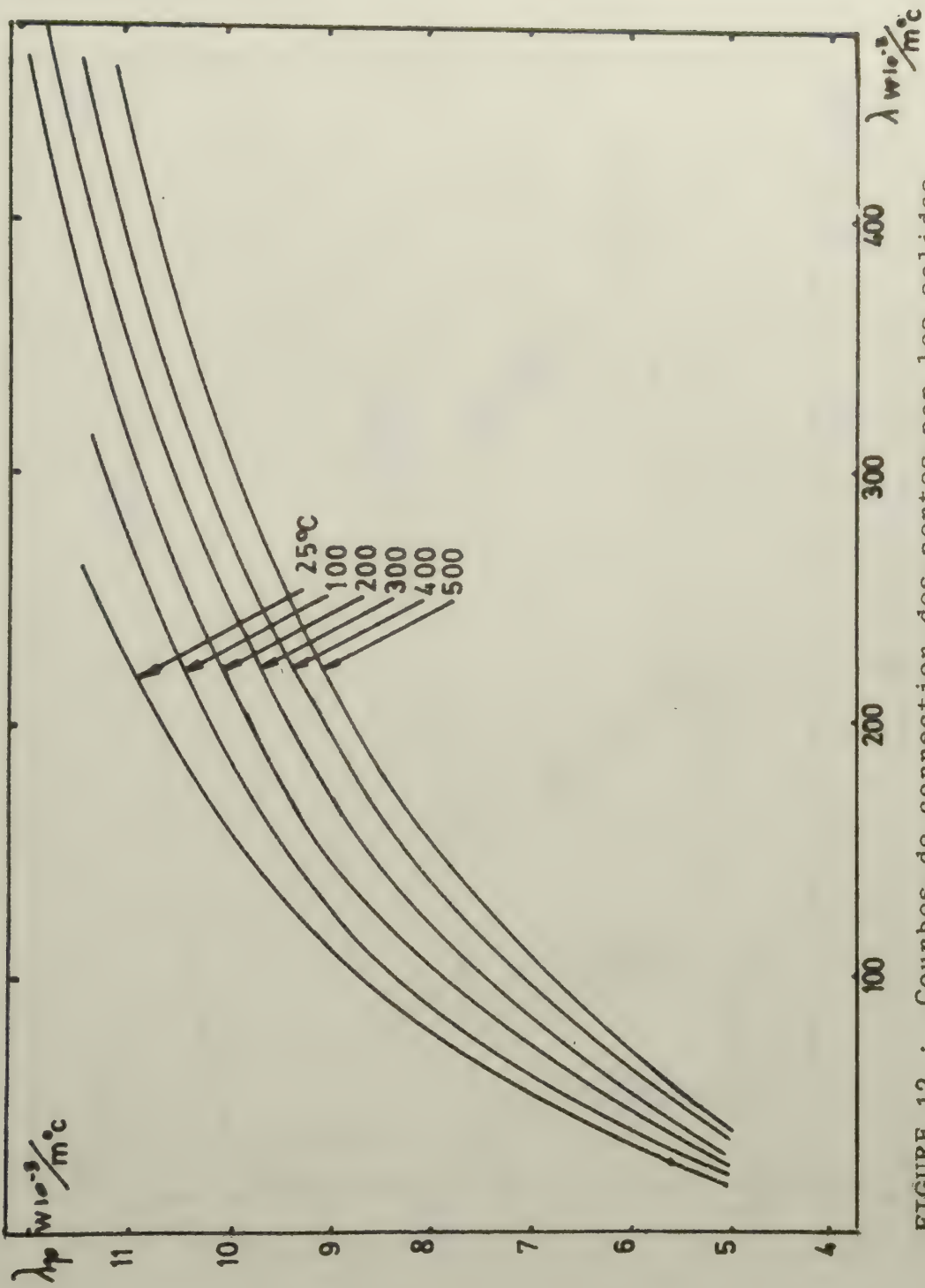


FIGURE 12 : Courbes de correction des pertes par les solides.

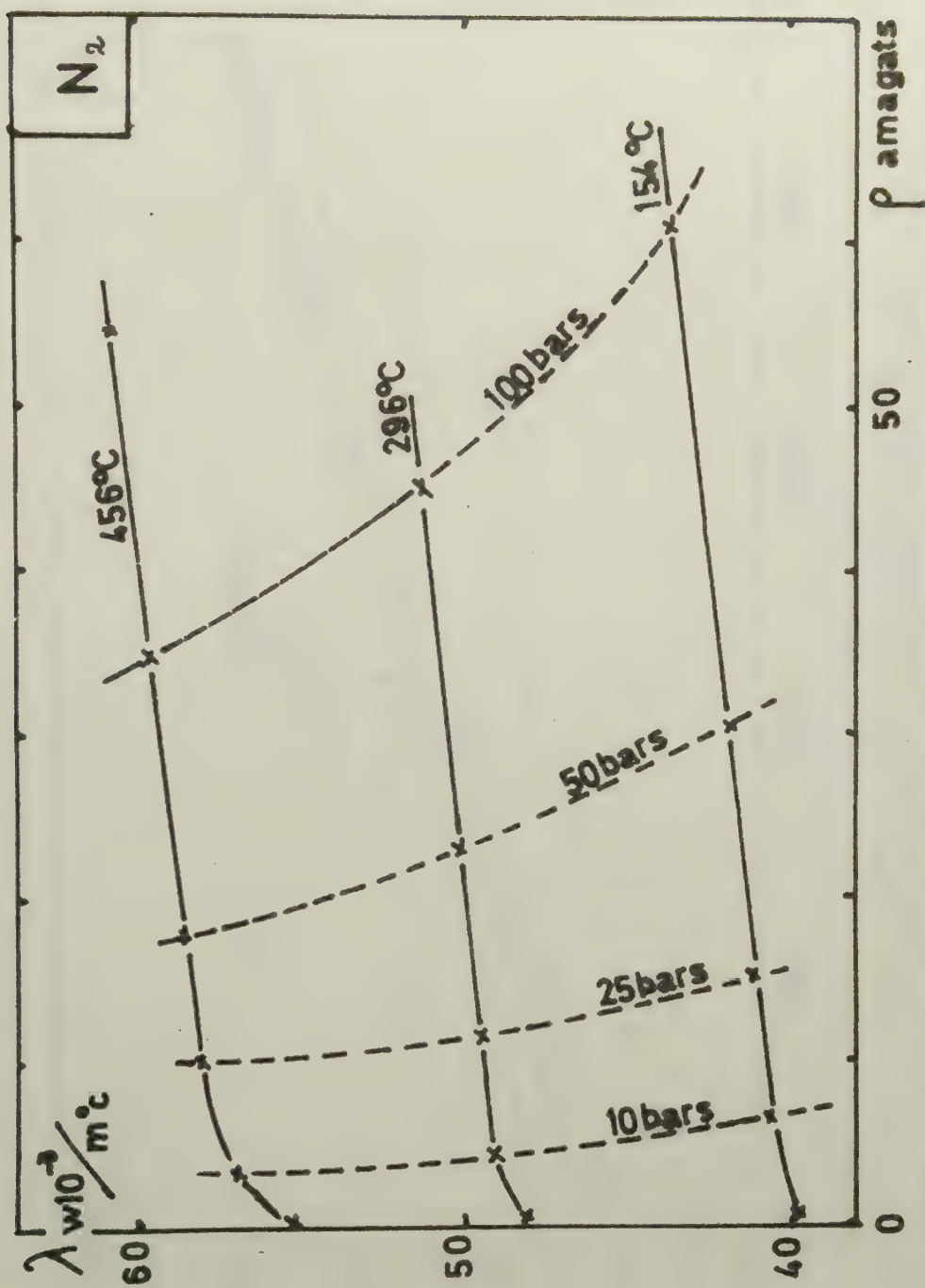


FIGURE 13 : Mesures de tarage. Valeurs mesurées de la conductivité thermique de l'azote, en fonction de la densité, pour les températures 154°C, 296°C, 456°C.

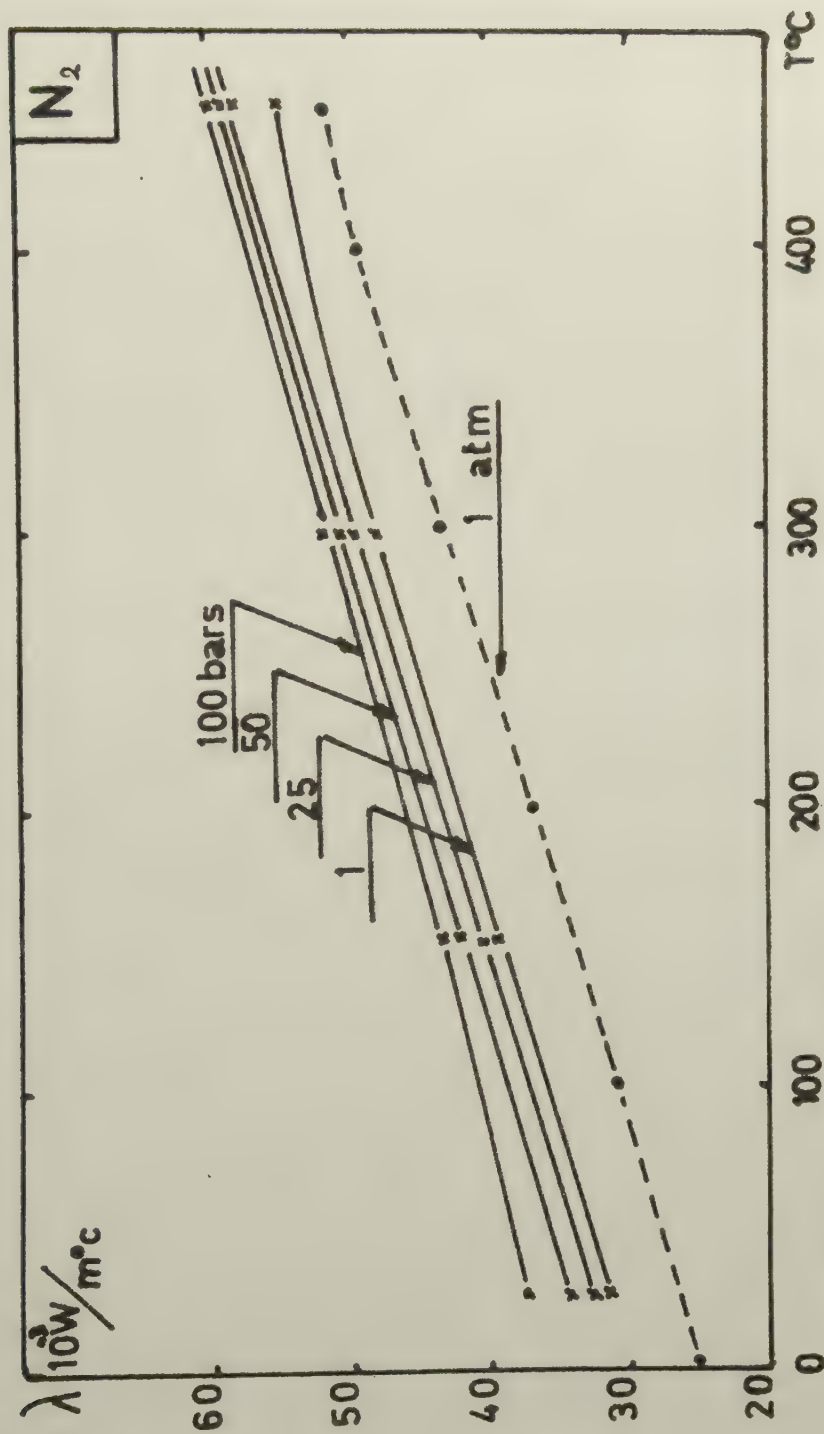


FIGURE 14 : Mesures de tarage. Comparaison, avec les valeurs de référence, des valeurs mesurées, en fonction de la température, à 1 atm. de la conductivité thermique de l'azote.
Indication des valeurs mesurées pour des pressions supérieures.

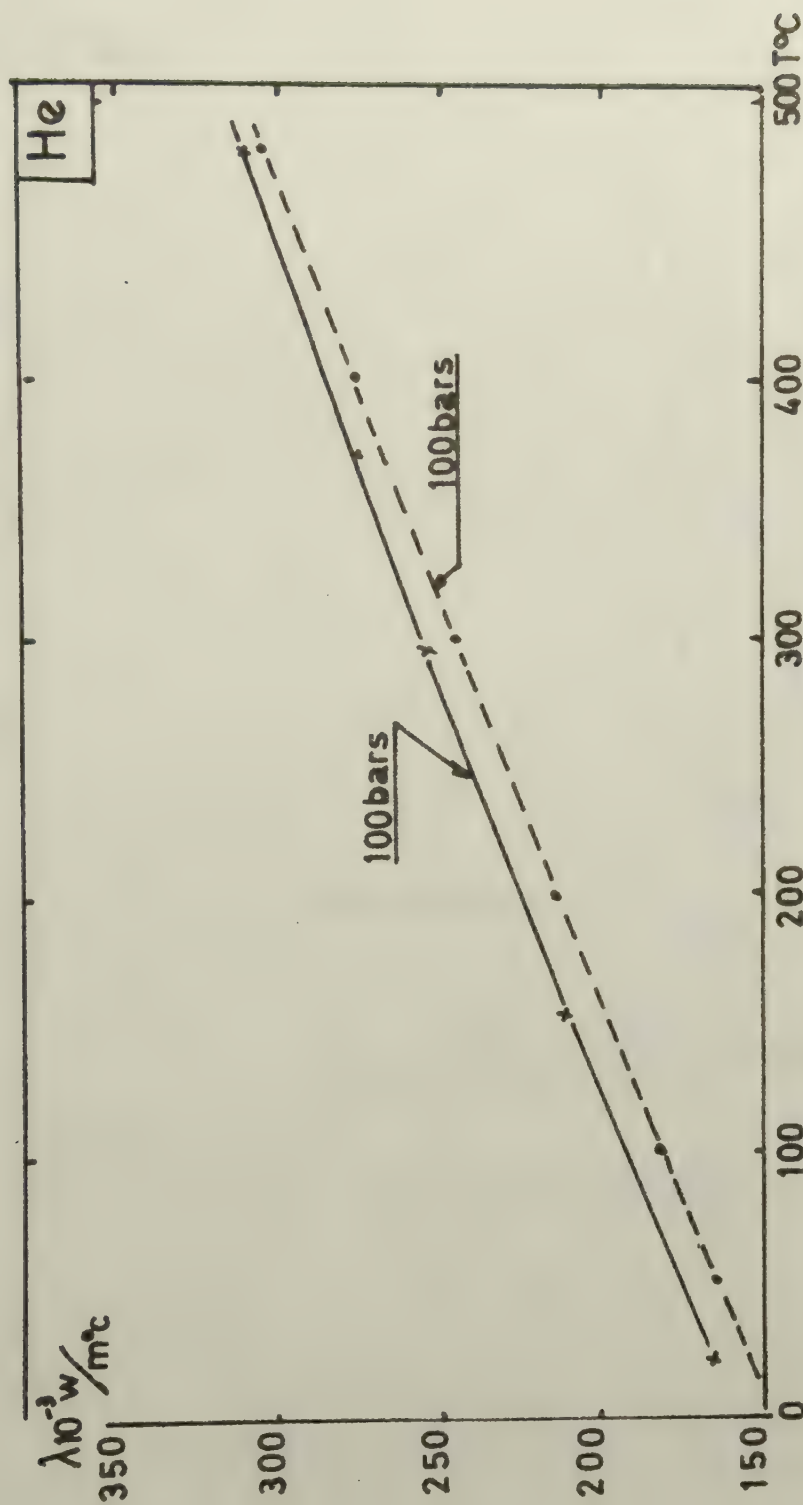


FIGURE 16 : Mesurés de tarage. Comparaison, avec les valeurs de référence, des valeurs mesurées, en fonction de la température, à 100 bars, de la conductivité thermique de l'hélium.

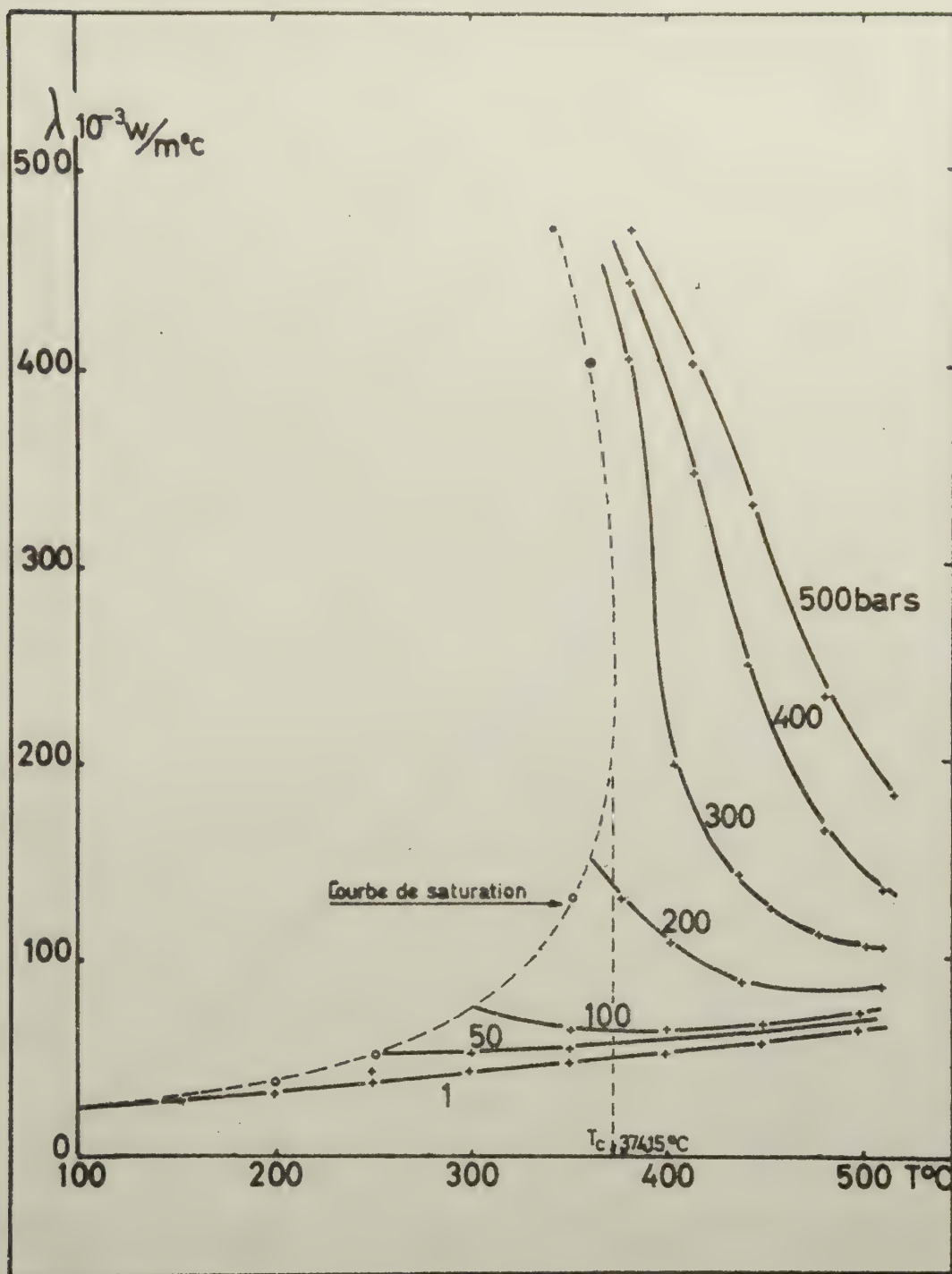


FIGURE 17 : Courbes d'ensemble. Variation de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température, pour des pressions de 1 atm. à 500 bar.

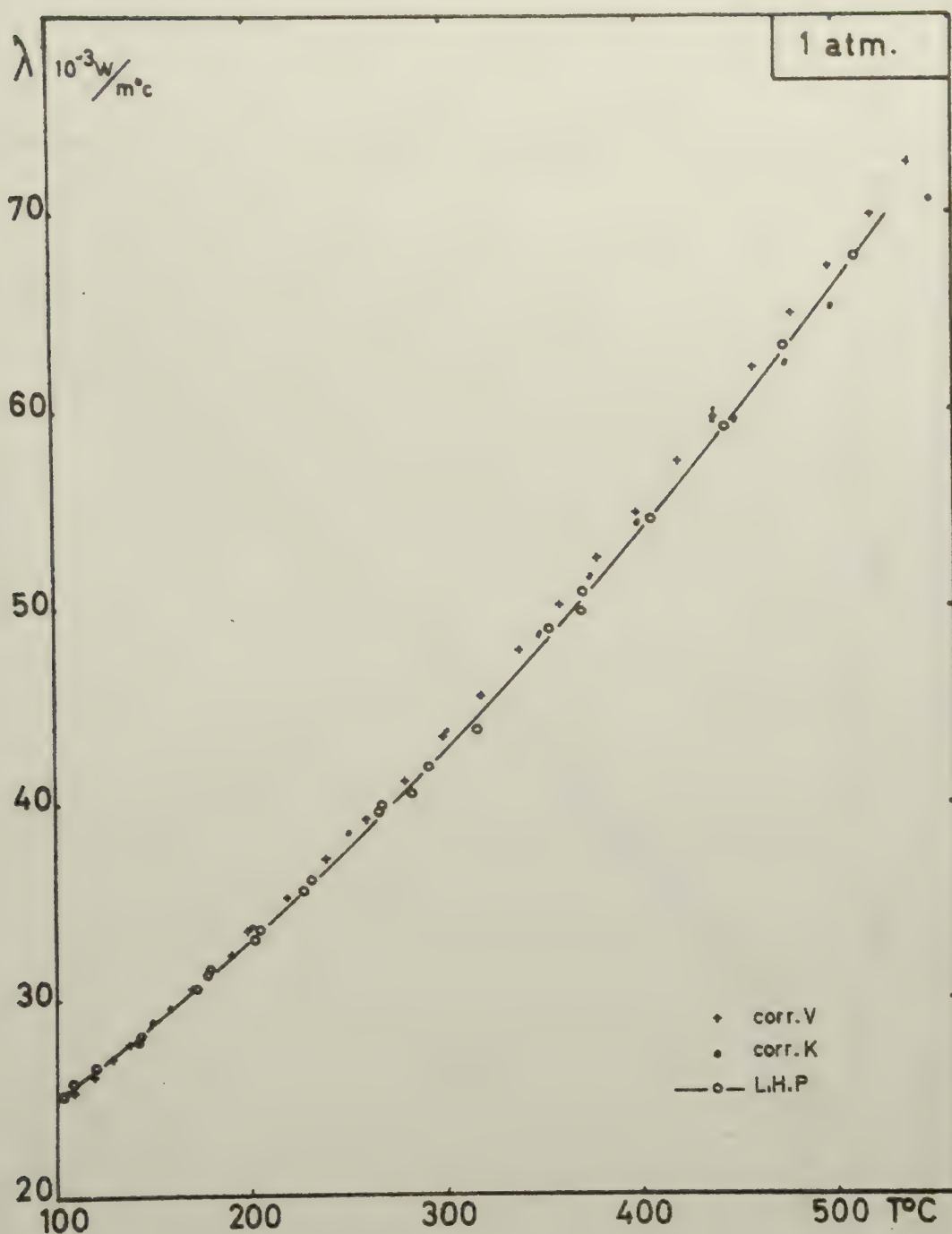


FIGURE 18 : Variation à 1 atm. de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.V) et de KESTIN (corr.K)

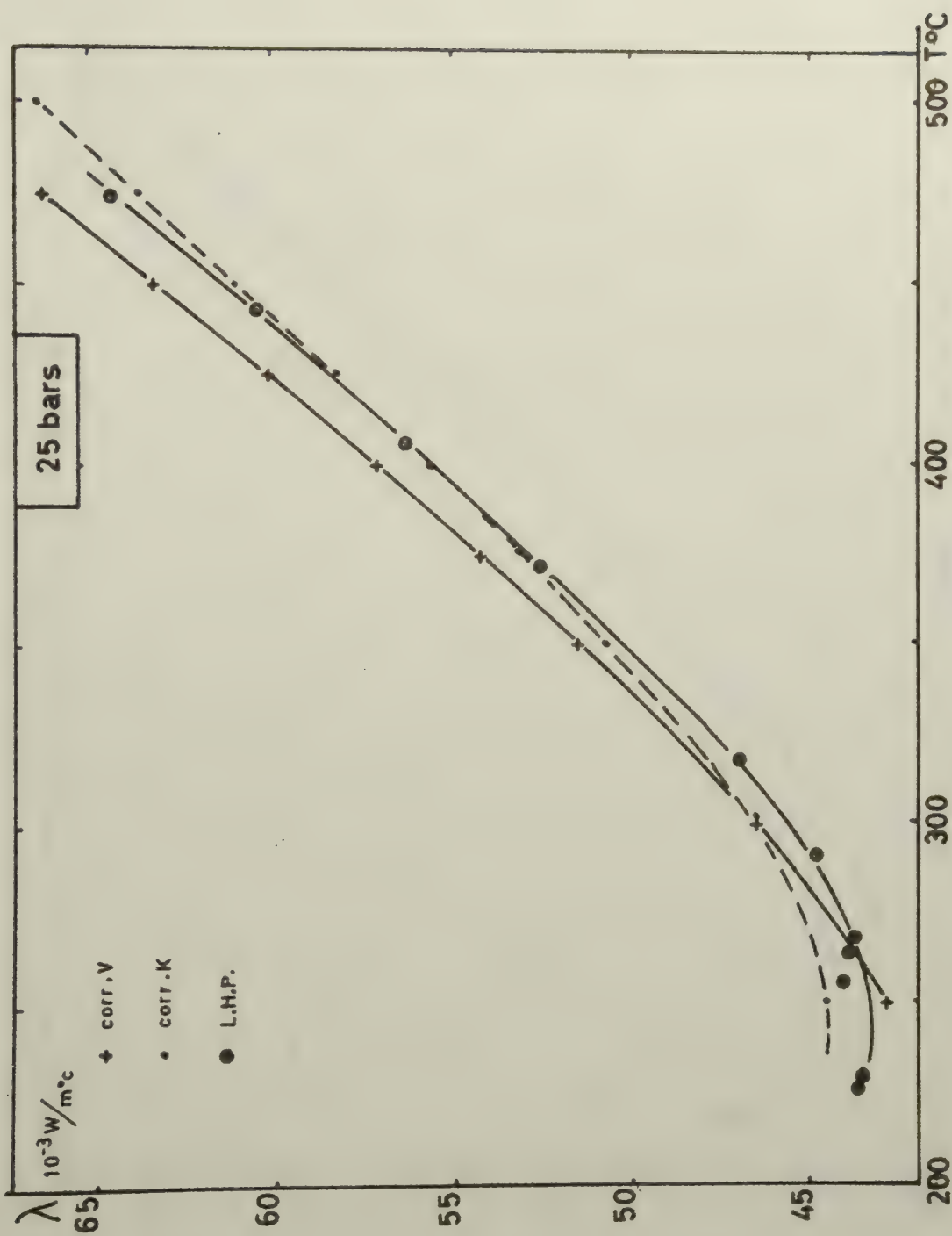


FIGURE 19 : Variation, à 25 bars, de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.V) et de KESTIN (corr.K)

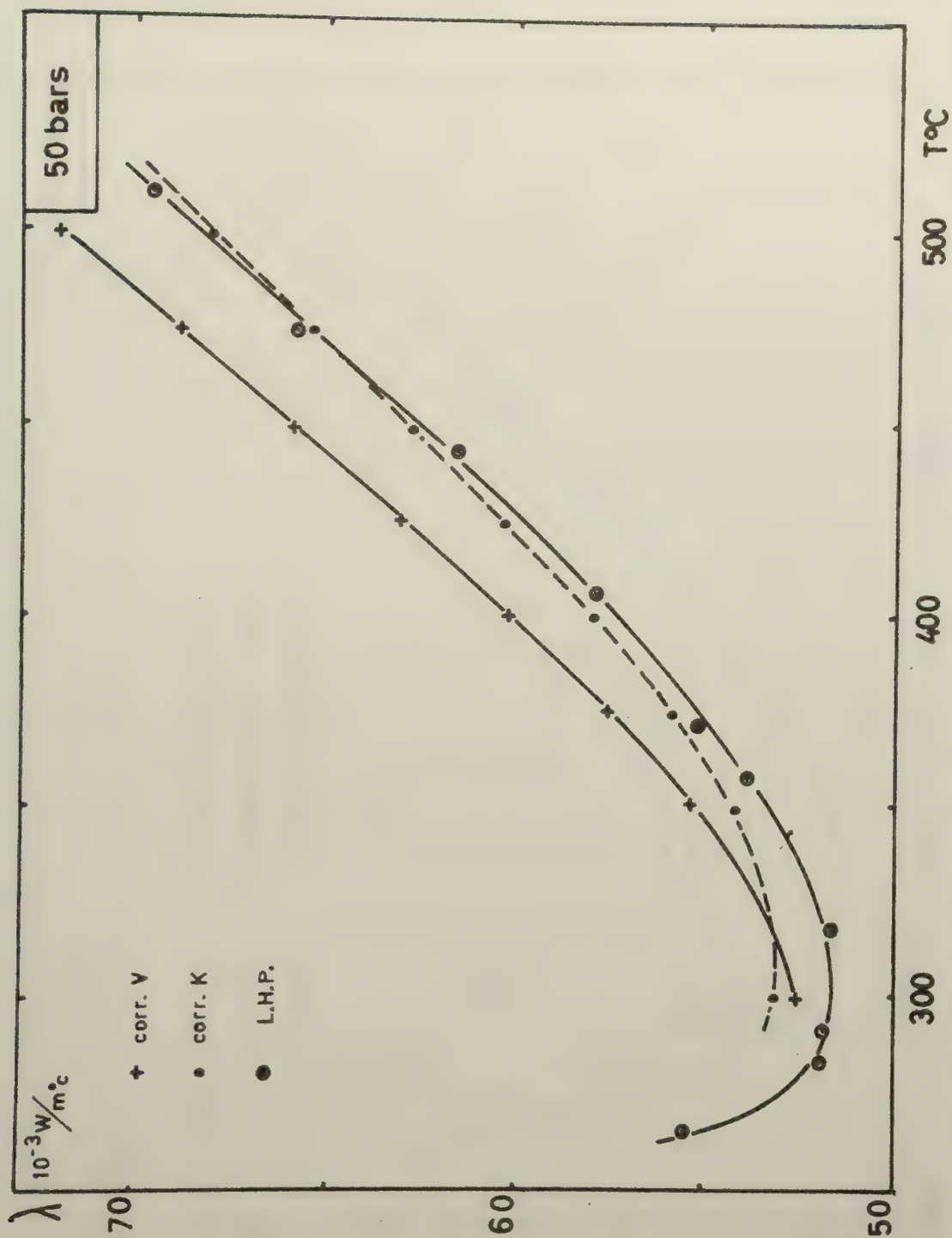


FIGURE 20 : Variation, à 50 bar, de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.V) et de KESTIN (corr.K)

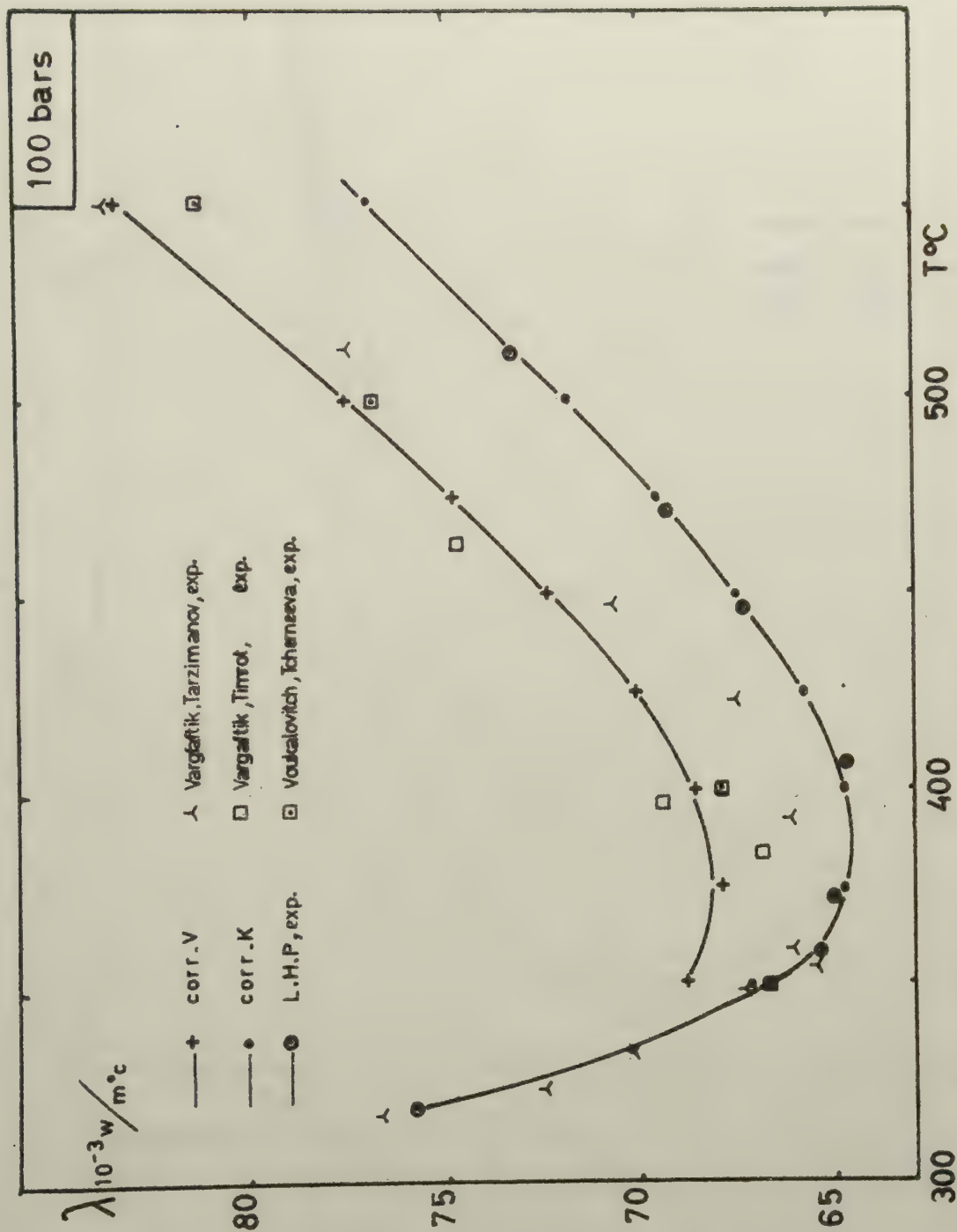


FIGURE 21 : Variation, à 100 bar, de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.V) et de KESTIN (corr.K). Indication de quelques valeurs expérimentales.

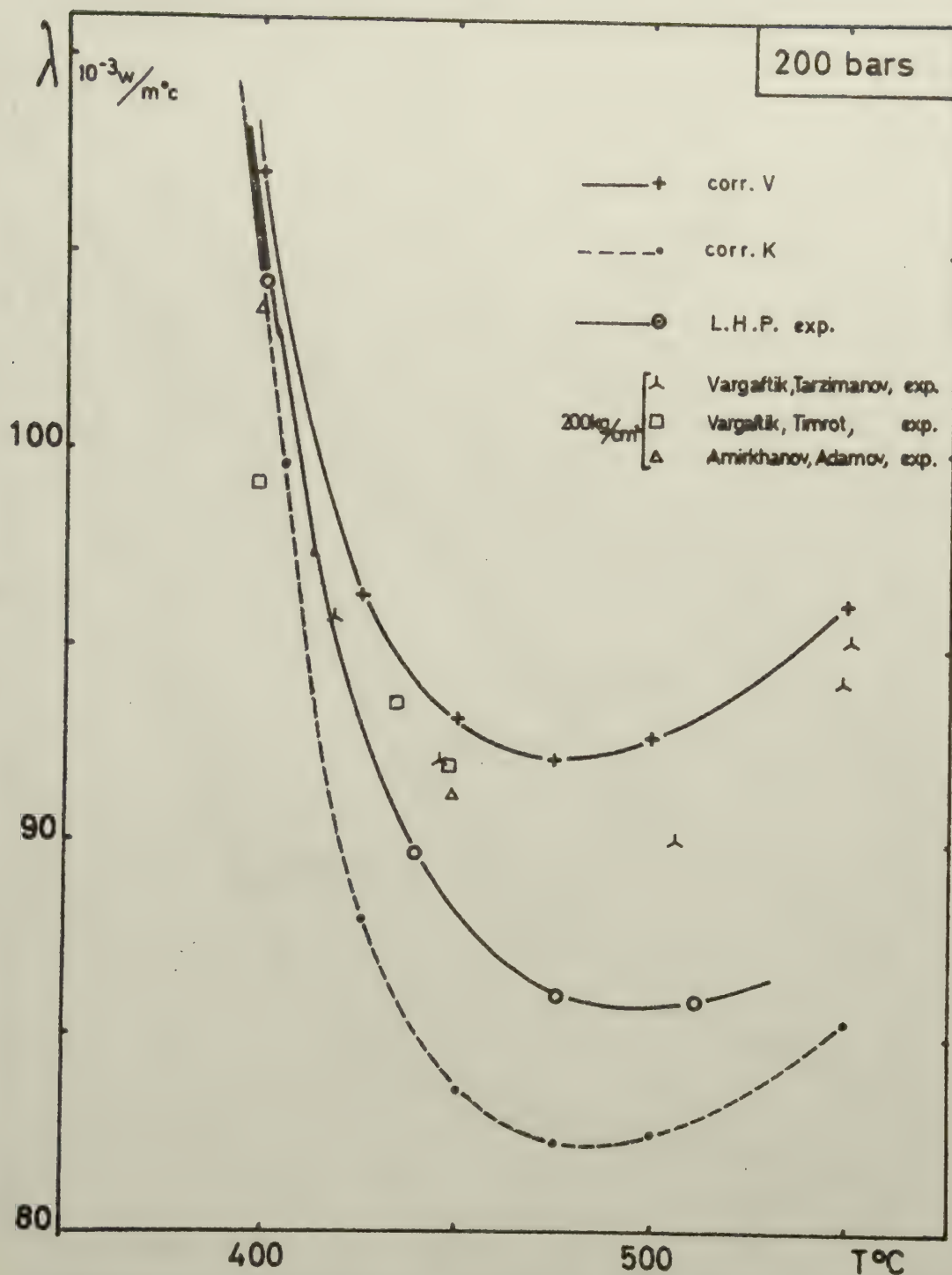


FIGURE 22 : Variation, à 200 bar, de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.V) et de KESTIN (corr.K) Indication de quelques valeurs expérimentales.

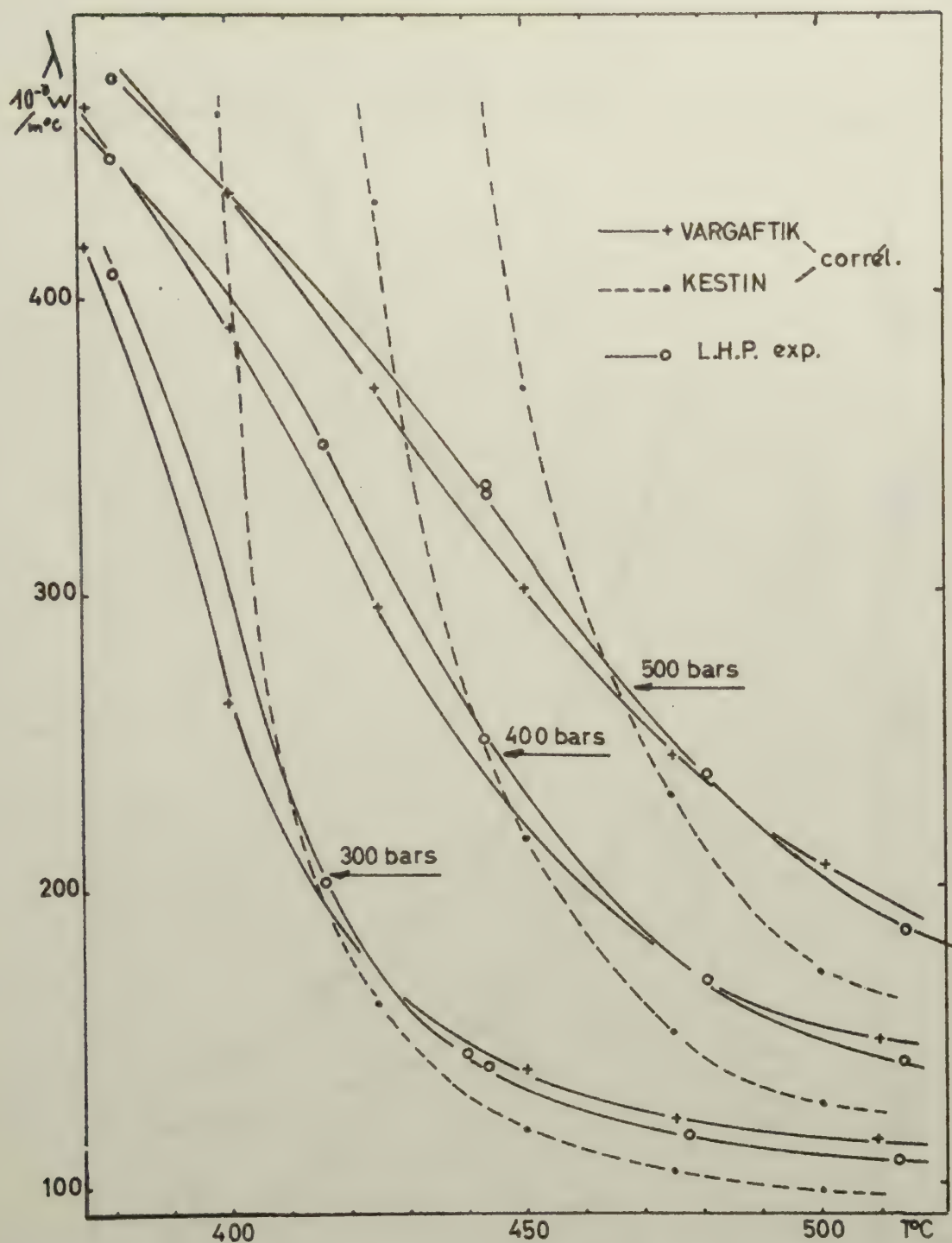


FIGURE 23 : Variation à 300, 400, 500 bar de la conductivité thermique de la vapeur d'eau, en fonction de la température. Comparaison avec les valeurs fournies par les corrélations de VARGAFTIK (corr.v) et de KESTIN (corr.K)

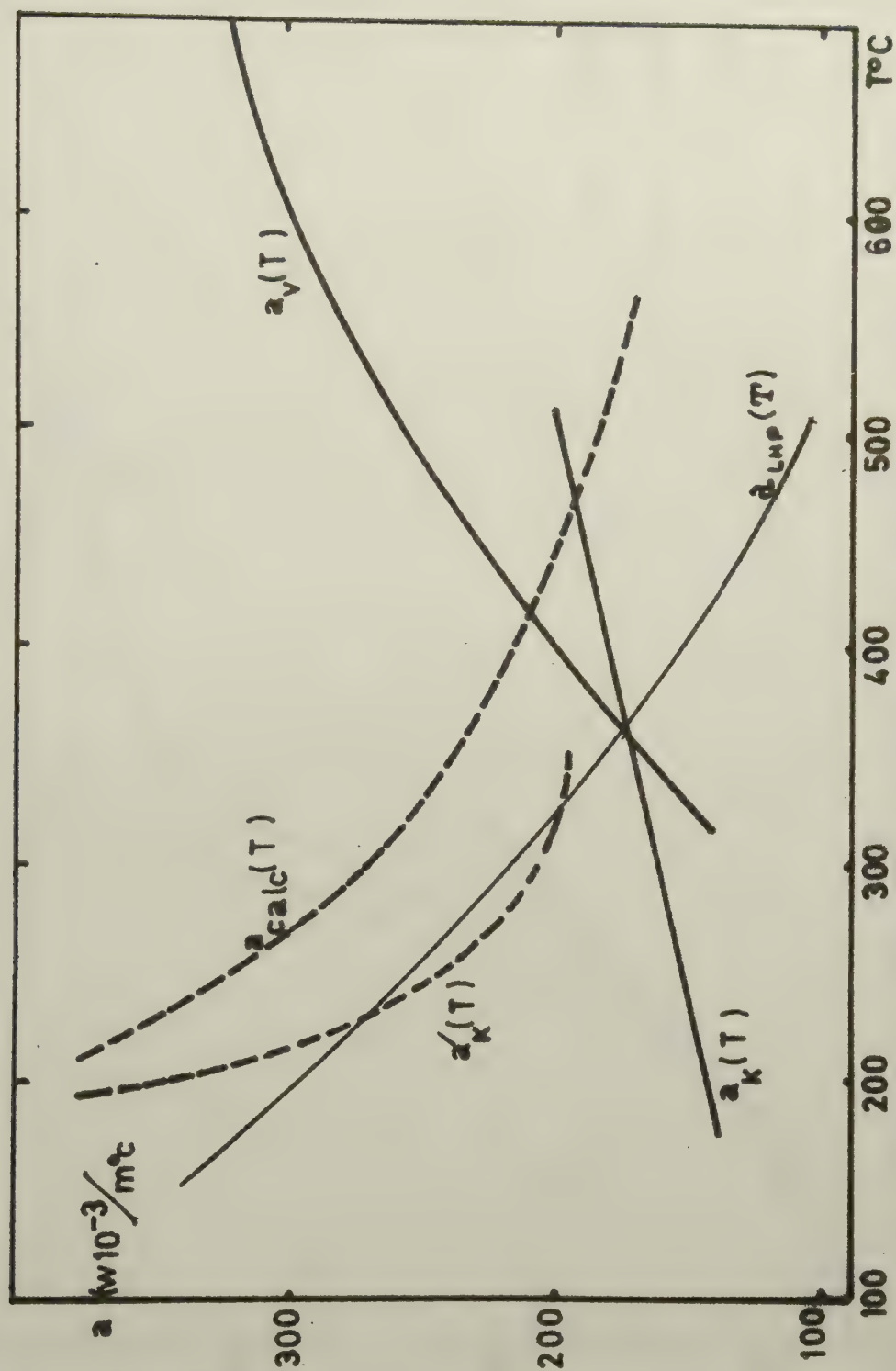


FIGURE 24 : Variation du coefficient "a" de la formule de corrélation.

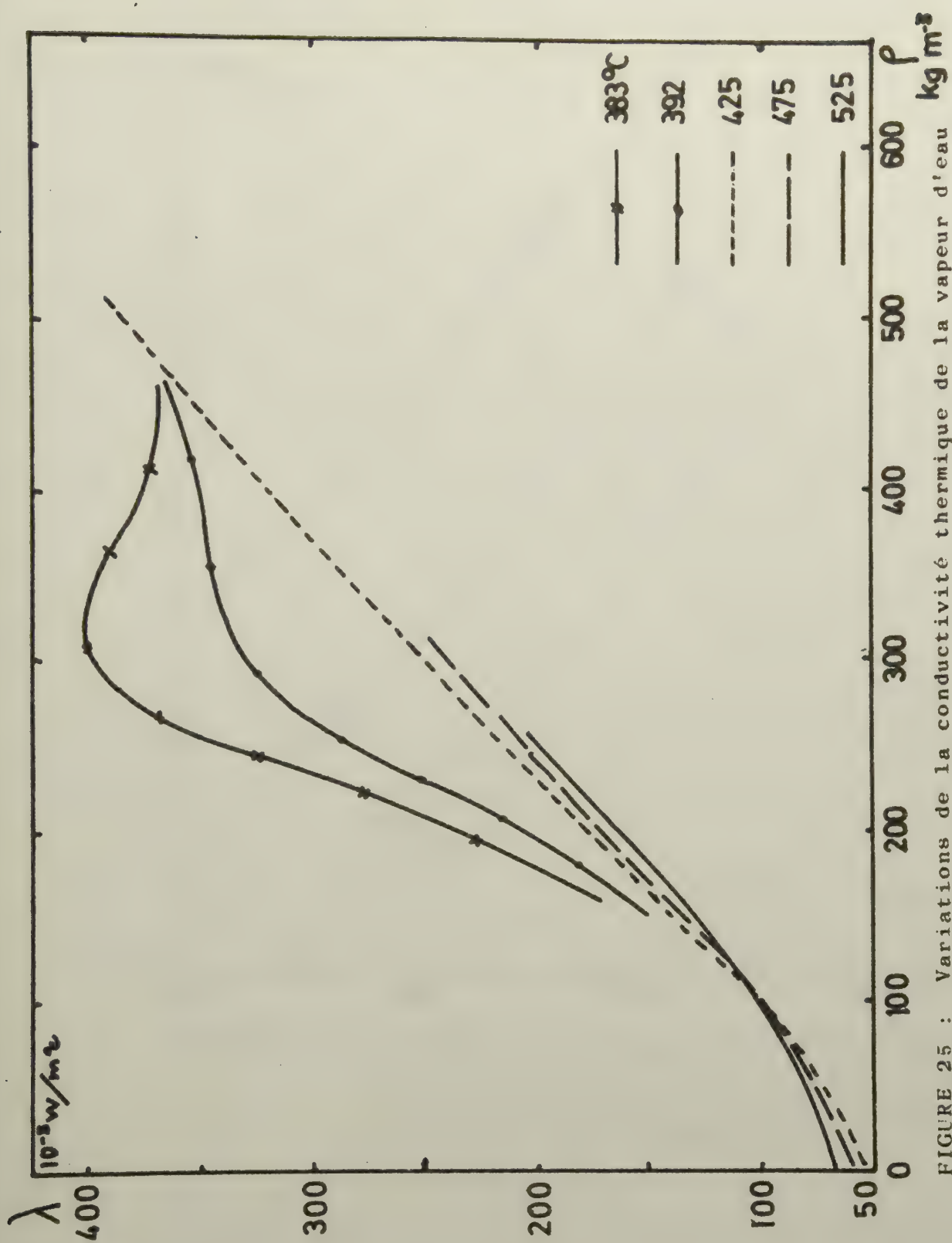


FIGURE 25 : Variations de la conductivité thermique de la vapeur d'eau dans la région critique.

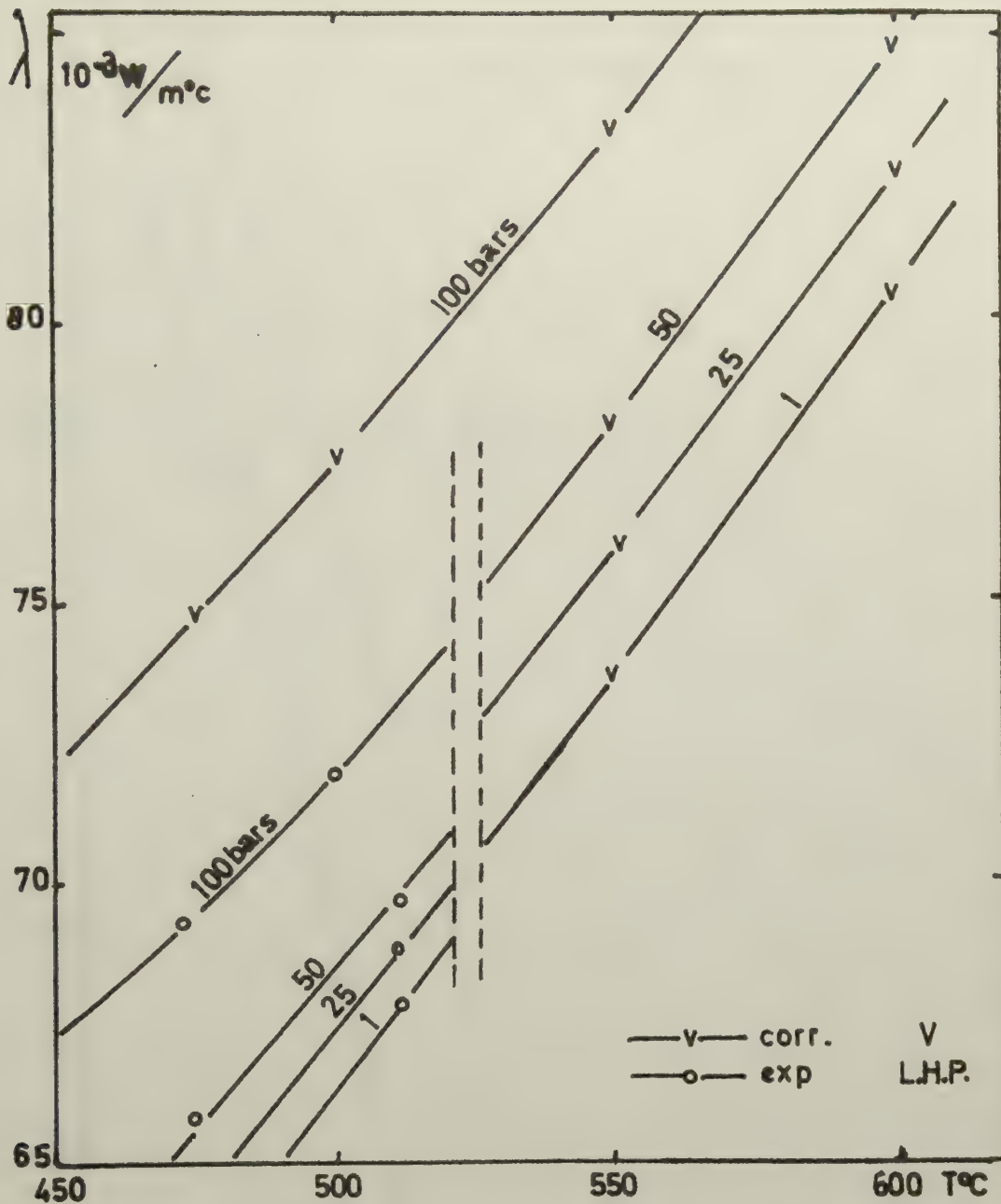


FIGURE 26 : Conductivité thermique de l'eau. Mise en évidence, vers 500°C, et de 1 atm. à 100 bar, des différences entre nos résultats expérimentaux et les valeurs proposées de la corrélation de VARGAFTIK.

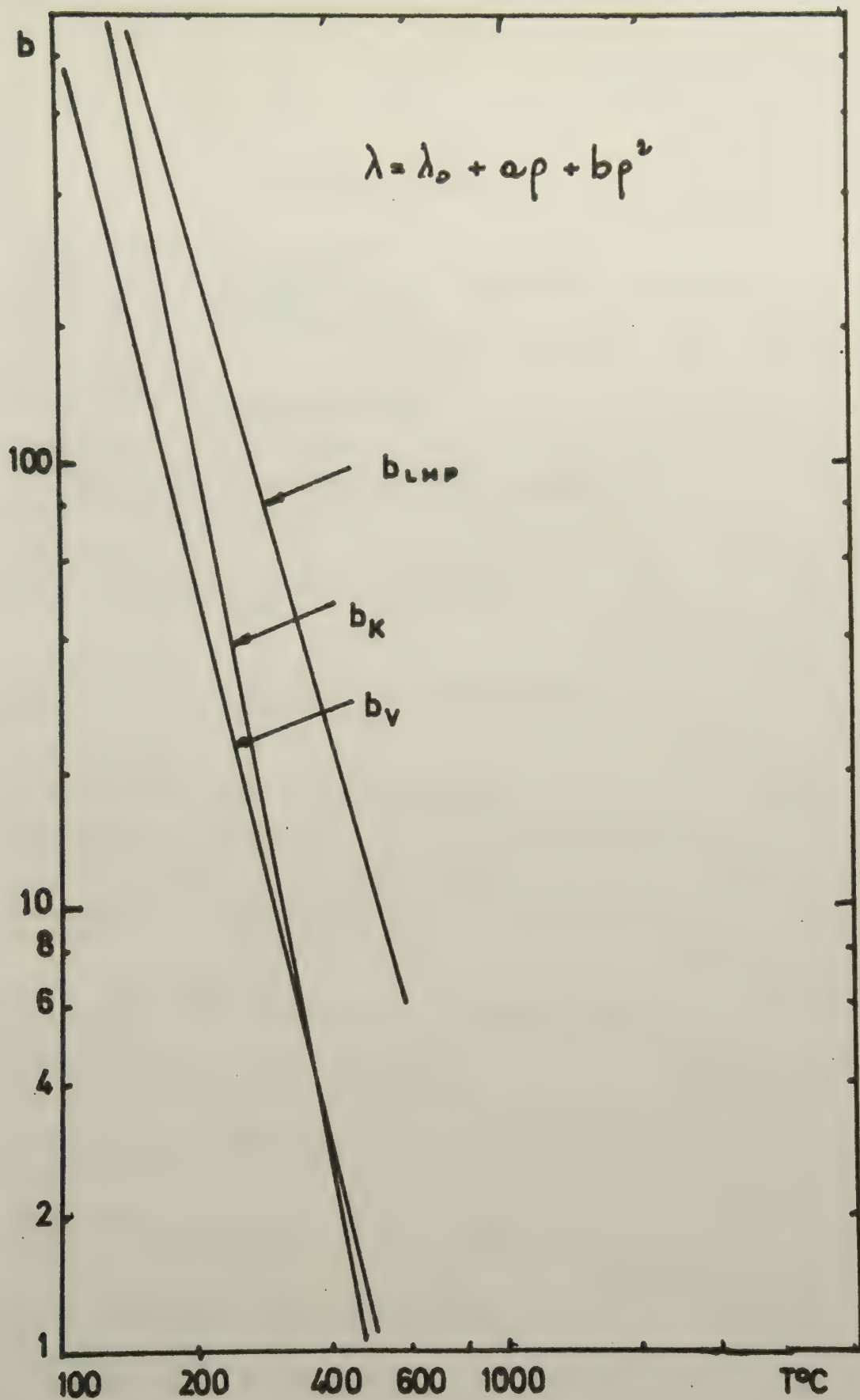


Figure 27 : Variation du coefficient " b "

BIBLIOGRAPHIE

- 1 VOUKALOVITCH M.P. ALTOUNINE.
"Propriétés thermophysiques de l'anhydride carbonique"
Atomizdat, Moscou, 1965 (p372)
cf. Tsederberg et Morozova, Teploenergetika, n°1, p75, 1960.
- 2 TARZIMANOV A.A.
Candidate's Dissertation, 1960.
- 3 TSEDERBERG
"Thermal conductivity of gases and liquids"
M.I.T. Press.
- 4 JOHANNIN P.
"Conductivité thermique de l'azote"
Thèse, Paris, 1958.
- 5 LE NEINDRE B.
"Conductivité thermique de quelques fluides"
Thèse, Paris, 1969.
- 6 VARGAFTIK N.B.
Journal tech. phys. 4(n°5)341, 1937.
- 7 VARGAFTIK N.B. TIMROT D.L.
Izvestiya, V.T.I. n°7, 1940.
- 8 VARGAFTIK N.B. OLESCHUK O.N.
Izvestiya, A.U.T.T.I.(6,7) 1946.
- 9 KEYES F.G. SANDELL.
Trans.Am.Society Mechanical Eng. (72,767) 1950.
- 10 VARGAFTIK N.B. SMIRNOVA E.V.
Journal tech.phys. (26,1221) 1956.
- 11 VARGAFTIK N.B. TARZIMANOV A.A.
Teploenergetika, n°9, 1959; n°7, 1960; n°6, 1961.
- 12 VINES R.G.
Journal heat transfer, (82 C 48) 1960.
- 13 GEIER H. SCHAFFER K.
Alleg. Warmetech. (10, n°4, 70) 1961.
- 14 TARZIMANOV A.A.
Teploenergetika, (n°7) 1962.

- 15 VOUKALOVITCH M.P. TCHERNEEVA L.J.
Teploenergetika n°9, 1963.
- 16 AMIRKHANOV K.J. ADAMOV A.P.
Teploenergetika n°10, 1963.
- 17 VARGAFTIK N.B. ZIMINA N.K.H.
"The thermal conductivity of steam at high temperatures"
Teploenergetika 11, 12, 1964.

VARGAFTIK and ZIMINA.
"Thermal conductivity of hélium"
Atomnaya energia, Vol. 19, n°3, p300-303, sept, 1965.
- 18 KEYES F.G. VINES R.G.
"Thermal conductivity of steam"
Int. Jour. Heat Mass Transfer, 7, 33, 1964.
- 19 VENART J.E.S.
"The thermal conductivity of water/steam"
Glasgow, T.R. 14, 1965.
- 20 BRAIN T.J.S.
"New thermal conductivity measurements for argon, nitrogen, steam."
Int. J. Heat Mass transfer, 10 73 7, 1967.
- 21 TCHERNEEVA L.J.
"The experimental research of the water heat conduction"
Paper C9(7th Conf. Int. on Properties of steam, Tokyo, 1968.)
- 22 BRAIN T.J.S.
"Thermal conductivity of steam at atmosphere pressure"
Jour. Mech. Eng. Science, V 11, n°4, 1969.
- 23 VARGAFTIK N.B.
"An evaluation of experimental data on the thermal conductivity of water and steam"
Int. Conf. on Properties of Steam, Moscow, 1968.
- 24 KEYES F.G. VINES R.G.
"The thermal conductivity of steam"
6th Int. Conf. on Properties of Steam, New York, 1963.
- 25 KESTIN J. WHITELOW J.H. ZIEN T.F.
"Thermal conductivity of superheated steam"
Conf. on Properties of steam, Providence, U.S.A. 1963.
- 26 KEENAN J.H. KEYES F.G.
"Thermodynamic properties of steam"
J. Willey and Sons(Ed.) 1936.

- 27 VOUKALOVITCH M.P.
"Propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau"
Moccon , 1963.
- 28 LE NEINDRE B. JOHANNIN P. VODAR B.
"Recherche d'une formule de corrélation pour les valeurs expérimentales de la conductivité thermique de l'eau"
Paris , 1964.
- 29 LE NEINDRE B. BURY P. TUFEU R. JOHANNIN P. VODAR B.
"Mesure de la conductivité thermique de la vapeur d'eau et de la vapeur d'eau lourde "
L.H.P. Bellevue , 1968,(conf.Tokyo ,1968)
- 30 BARUA A.K. DAS GUPTA.
"Viscosity and thermal conductivity of superheated steam"
Int.Jour. of heat and mass transfer, Vol.10,n°3, p.409-411,1967.
- 31 LILEY P.E/ TOULOUKIANJ.S.
"The thermal conductivity of steam"
Purdue University , Indiana,(Tokyo, 1968, paper C 16)
- 32 HORNE R.A.
"The structure of liquid water"
J.H.B. George , U.S.A.
- 33 FRANCK E.U. ROTH K.
"Infra red absorption of HDO in water"
B.R.D.
- 34 ELGETI K. HAUSEN H/
"Explanation of the thermodynamic behaviour of steam by the influence of the Wan der Waal's forces and of the formation of double and multiples molecules"
B.R.D.
- 35 MASON E. A. MONCHICK L.
J.Chem.Phys.Vol35, P1676, 1961.
J.Chem.Phys.Vol36, n°6, 1962.
- 36 STOGRYN D.E. HIRSCHFELDER J.O.
J.Chem.Phys. Vol.31, p1531, 1959.
- 37 HIRSCHFELDER J.O.
J.Chem.Phys. Vol.26?, p274, 1957.
- 38 BUTLER J.N. BROKAW.
J.Chem.Phys. Vol.26 , p1636,1957.

- 39 BARUA A.K. DAS GUPTA.
"Pressure dependance of the viscosity of the water steam."
Trans. Faraday Society, 59,22,43, 1963.
- 40 FRANCK H.S.
"The structure of ordinary water"
Science, V 169,p 635-664, 1970.
- 41 LE NEINDRE B. BURY P. TUFEU R. JOHANNIN P. VODAR B.
"Conductivité thermique de l'eau et de l'eau lourde"
L.H.P.Bellevue 1968.
- 42 VARGAFTIK N. B. VOUKALOVITCH M.P.
Tepleenregetika n°12, p.55-64, 1965.
- 43 VARGAFTIK N.B. FILLIPOV L.P. TARZIMANOV A.A. IOURTCHAK R.P.
"Conductivité thermique des gaz et des liquides"
Moscou , 1970.
- 44 LEIDENFROST W.
"Critical analysis of the experimental determination of the
thermal conductivity of steam"
7th Int.Conf.on the Properties of Steam, Tokyo , 1968.
- 45 VARGAFTIK N.B.
"Méthodes modernes de mesure de la conductivité thermique des
liquides et des gaz; application à l'étude de l'eau et de sa
vapeur."
7th Int.Conf.on the Properties of Steam, Tokyo , 1968.
- 46 TIMROT D.L. VARGAFTIK N.B.
Izv.V.Teplotech.n°9, 1935.
- 47 KENNARD E.M.
"Kinetic theory of gases"
N.J. 1938.
- 48 DEVIENNE F.M.
"Frottements et échanges thermiques dans les gaz raréfiés"
Paris , 1958.
- 49 TUFEU R.
"Conductivité thermique des gaz rares"
Thèse, Paris , 1971.
- 50 BROKAW R.S.
"Statistical mechanical theories of transport properties"
N.A.S.A.1968, Tokyo , 1968.
- 51 SENGERS J. V. LEVELT - SENGERS A.
"The critical region"
Chem.and Eng.News, Vol.46, p104-118, June 1968.

UNIVERSITE de PARIS VI

11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'UNIVERSITE

THESE DE

NOM : Monsieur BURY

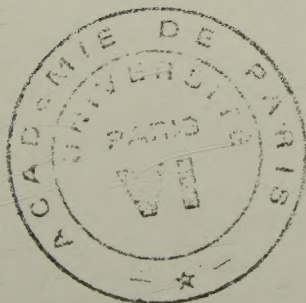
Prénoms : Pierre

né le 28 Juin 1920 à CYSOING

Dép^t : Nord

1ère THESE : "Etude expérimentale de la conductivité thermique de la vapeur d'eau jusqu'à 500°C et 500 bars."

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : "Mesure des Hautes pressions."



Vu et Approuvé

PARIS, le 17. Septembre 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

